

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Jure Burnać

Zagreb, 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Jure Burnać

Zagreb, 2012.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojem mentoru Prof.dr.sc. Božidaru Matijeвиću na pruženoj pomoći i angažmanu pri izradi ovog rada. Zahvaljujem se gospodinu Jadranku Šubiću iz poduzeća SinterMAK d.o.o. bez čije pomoći ne bi bilo moguće napraviti ovaj rad. Također se zahvaljujem svim ostalim djelatnicima fakulteta koji su svojim radom u laboratorijima pomogli u izradi ovog rada.

Jure Burnać



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **JURE BURNAĆ**

Mat. br.: 0035148509

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **UTJECAJ TOPLINSKE OBRADJE NA SVOJSTVA TVRDOG METALA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON HARD METAL PROPERTIES**

Opis zadatka:

Proizvodnja konstrukcijskih dijelova i reznih alata postupcima metalurgije praha je već dugi niz godina u primjeni. Postupak se najčešće sastoji od oblikovanja praha u kalupu, predsinteriranja, sinteriranja i naknadne obrade koja uključuje i toplinsku obradu. Jedan od materijala koji se proizvode na ovaj način je i tvrdi metal. Kod proizvodnje tvrdog metala naknadna toplinska obrada je visokotemperaturno žarenje. Variranjem parametara žarenja, temperature i trajanja, moguće je utjecati na svojstva dijelova izrađenih od tvrdog metala. Najznačajnija svojstva koja zavise od parametara toplinske obrade su tvrdoća, hrapavost, promjena dimenzija te boja tvrdog metala.

U teorijskom dijelu rada potrebno je navesti i opisati postupke proizvodnje tvrdog metala.

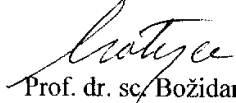
U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti toplinsku obradu žarenja uzoraka tvrdog metala varirajući parametre toplinske obrade. Pri tome je potrebno odrediti utjecaj parametara toplinske obrade tj. definirati optimalne parametre toplinske obrade. Toplinsku obradu i ispitivanja provesti u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Zadatak zadan:
4. listopada 2012.

Rok predaje rada:
6. prosinca 2012.

Predviđeni datum obrane:
12. – 14. prosinca 2012.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	IV
SAŽETAK.....	V
1. UVOD.....	1
2. OPĆENITO O TVRDIM METALIMA	2
2.1. Povijest tvrdih metala.....	2
2.2. Sastav i mikrostruktura tvrdih metala	4
2.3. Vrste tvrdih metala	8
2.4. Svojstva tvrdih metala	10
3. POSTUPCI PROIZVODNJE TVRDIH METALA	19
3.1. Izrada granulata	19
3.2. Sinteriranje	23
3.3. Površinska obradba	30
4. PRIMJENA TVRDIH METALA	32
5. EKSPERIMENTALNI DIO.....	36
5.1. Priprema i opis uzorka.....	36
5.2. Metalografska ispitivanja	38
5.3. Toplinska obrada žarenja uzoraka.....	44
6. ZAKLJUČAK	51
LITERATURA.....	52

POPIS SLIKA

Slika 1. Povećanje brzine rezanja upotrebom novih materijala	3
Slika 2. Mikrostruktura tvrdog metala WC – Co	4
Slika 3. Ovisnost tvrdoće karbidnih kristala mješanaca o njihovu sastavu	5
Slika 4. Fazni dijagram sustava W – C	6
Slika 5. Fazni dijagram sustava WV – Co	7
Slika 6. Izotermički presjek sustava WC – TiC – TaC pri 1450 °C	8
Slika 7. Odnos čvrstoće na savijanje i prosječne udaljenosti karbidnih zrna.....	11
Slika 8. Promjena tvrdoće, čvrstoće na pritisak i savojne čvrstoće i trošenja sa postotkom kobalta	12
Slika 9. Ovisnost tvrdoće (1) i udarnog rada loma (2) o omjeru d_{Co}^2 / l_{WC}	14
Slika 10. Shematski prikaz postupaka prešanja: a) jednostrano prešanje, b) prešanje s plivajućom matricom i c) dvostrano prešanje	17
Slika 11. Shematski prikaz gradijenta gustoće kod jednostranog i dvostranog prešanja	18
Slika 12. Kuglični mlin	19
Slika 13. Vibracijski mlin	20
Slika 14. Atritor	20
Slika 15. Postupak grnuliranja u atomizeru	22
Slika 16. Kretanje materijala u „tanjurastom“ granulatoru i izlazak granula	22
Slika 17. Kvazibinarni presjek WC–Co ravnotežnog dijagrama stanja W-C-Co	24
Slika 18. Peć za deparafiniranje i predsinteriranje u vakuumu i zaštitnom plinu	25
Slika 19. Postupak proizvodnje tvrdog metala WC-Co	27
Slika 20. Shematski prikaz dvaju čestica različitog sastava	28
Slika 21. Shematski prikaz sinteriranog metala u fazi III.b (prema slici 20)	29
Slika 22. List kružne pile od tvrdog metala	32
Slika 23. Pile za rupe od tvrdog metala	33
Slika 24. Tokarski alati s okretnom pločicom od tvrdog metala	33
Slika 25. Preša Andersson	36
Slika 26. Vakuumska peć za sinteriranje	37
Slika 27. Dijagram postupka sinteriranja	38
Slika 28. Obična stupna brusilica	39

Slika 29. Dijamantna brusna ploča	39
Slika 30. Automatski uređaj za poliranje	40
Slika 31. Ručni uređaj za poliranje	40
Slika 32. „Tanjur“ s utorima za grubo poliranje	41
Slika 34. Mikroskop Olympus GX51	42
Slika 33. „Tanjur“ s napetom najlon svilom za fino poliranje	42
Slika 35. Mikrostruktura u polaznom stanju sa povećanjem 1000:1	43
Slika 36. Mikrostruktura u polaznom stanju sa povećanjem 500:1	43
Slika 37. Uređaj za mjerenje tvrdoće	44
Slika 38. Hrapavost površine uzorka u polaznom stanju	45
Slika 39. Komorna peć za žarenje	46
Slika 40. Hrapavost površine uzorka nakon žarenja na 600 °C	47
Slika 41. Uzorak tvrdog metala nakon žarenja na 600 °C	48
Slika 42. Uzorak tvrdog metala nakon žarenja na 800 °C	49
Slika 43. Izgled uzoraka nakon različitih parametara toplinske obrade	50

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva tvrdih metala tipa WC-Co	12
Tablica 2. Temperature i vremena sinteriranja tvrdih metala sa različitim postocima vezivne komponente	26
Tablica 3. Svojstva tvrdih prevlaka postignutih postupkom CVD	30
Tablica 4. Tvrdi metali za primjenu u rudarstvu	35
Tablica 5. Parametri i opis postupka sinteriranja	37

SAŽETAK

U radu su opisani tvrdi metali. Opisana je njihova povijest, proizvodnja, vrste i svojstva. U eksperimentalnom dijelu cilj je bio vidjeti utjecaj žarenja na fizikalno – mehanička svojstva tvrdih metala. Samim žarenjem i ispitivanjima postigli smo cilj rada i dobili zanimljive rezultate.

1. UVOD

Tvrđi metali nastali su kao jeftinija zamjena dijamantnim matricama. Razvojem sinteriranja tvrtka Krupp je uspjela 1926. godine stvoriti materijal koji je označio početak razvoja i primjene tvrdih metala.

Tvrđi metali posjeduju mnoga dobra svojstva (visoko talište, visoka tvrdoća, otpornost na trošenje, otpornost na koroziju,...) te imaju široko područje primjene. Primjenjuju se za izradu reznih alata, alata za probijanje, dijelova strojeva...

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj parametara toplinske obrade na svojstva tvrdog metala te odrediti optimalne parametre toplinske obrade.

2. OPĆENITO O TVRDIM METALIMA

2.1. Povijest tvrdih metala

Nastanak i razvoj tvrdih metala počinje s uvođenjem volframa u proizvodnju električnih žarulja. Ideja da se žarne niti žarulja proizvode od volframa bila je dobra, ali se je izrada tankih niti od volframa pokazala teškom ako ne i nemogućom. Međutim, Amerikanac Coolidge koji je početkom 20. stoljeća bio zaposlen u General Electricu došao je na ideju da volframu poveća rastezljivost i nakon toga pomoću dijamantnih matrica izvlači žicu. S obzirom na to da je u to vrijeme izrada dijamantnih matrica bila vrlo teška, zahtjevna i skupa, počelo se razmišljati o zamjeni dijamantnih matrica s nekim drugim materijalom.

Kao dobra zamjena za dijamant pokazao se volfram karbid koji posjeduje odgovarajuću tvrdoću. Sad je trebalo naći način kako proizvesti matricu od volfram karbida. Prvo se je pokušalo s lijevanjem, no postupak se pokazao neuspješnim. Nakon niza pokušaja, njemačka tvrtka Krupp je uspjela načiniti smjesu praha volfram karbida i praha kobalta koja je sinterirana u atmosferi vodika. Tako je 1926. godine stvoren materijal pod nazivom Widia (prema njemačkom *wie Diamant* = kao dijamant) pogodan ne samo za izradu matrica, nego i za izradu svih vrsta alata za različite obrade.

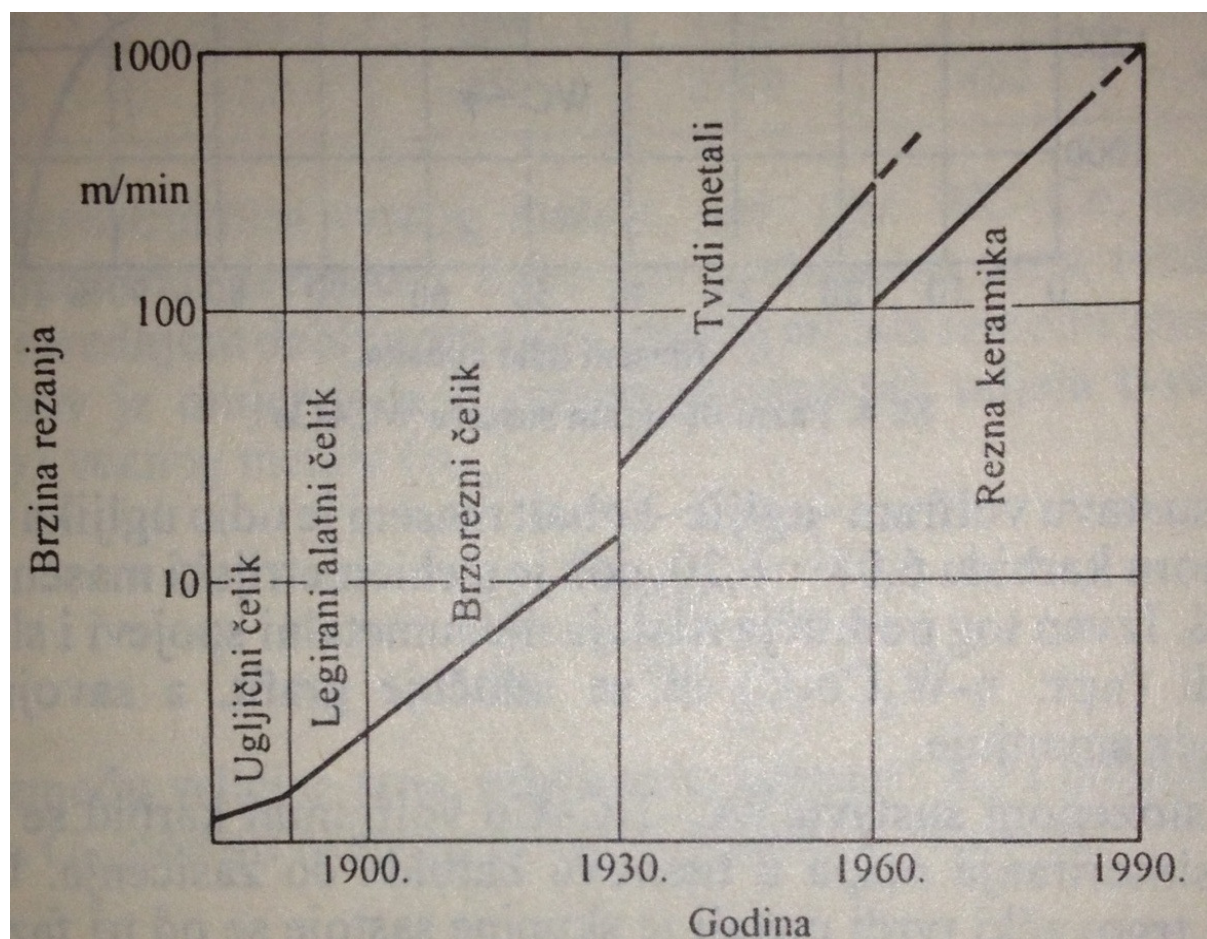
Sinterirani se materijali nazivaju „tvrdim metalima“, jer oni nisu legure u pravom smislu, nego su smjesa različitih sastojaka, uglavnom karbida, koji su uloženi u neku mekšu i žilaviju metalnu masu. Prvi višekarbidni tvrdi metali (WC-TiC-Co, WC-TiC-TaC-Co) pojavili su se 1931. – 1932. godine. [1] Srodni se tipovi tvrdih metala upotrebljavaju i danas, jednokarbidni za obradbu metala koji daju kratku strugotinu (sivi lijev, obojeni metali), a višekarbidni za obradbu metala s dugom strugotinom (čelik).

U vremenu nakon 2. Svjetskog rata istraživale su se pretežno metode sinteriranja metalnih karbida, a počela su i intenzivna istraživanja mogućnosti sinteriranja keramičkih i željeznih materijala. Keramičke su čestice i do tada služile kao brusna zrna odnosno kao sastojci različitih pasta za poliranje. Usporedno su se i na području reznih alata razvili materijali na osnovi aluminijske oksida, sinterirani u normirane alatne oblike. Alati od sinteriranog čelika su posljednji usavršavani, a prve prihvatljive postupke sinteriranja čelika opisali su W. Hotop i G. Ritzau 1953. godine. [4]

Razvojem sinteriranja znatno je smanjen stupanj poroznosti proizvoda. Tome je također pridonijela i primjena postupaka CIP i HIP (Cold Isostatic Pressing – hladno

izostatičko prešanje i Hot Isostatic Pressing – toplo izostatičko prešanje). Navedeni se postupci temelje na djelovanju hidrostatičkog tlaka na sinterirani proizvod, čime se postiže 99%-tna do 100%-tna popunjenost proizvoda.

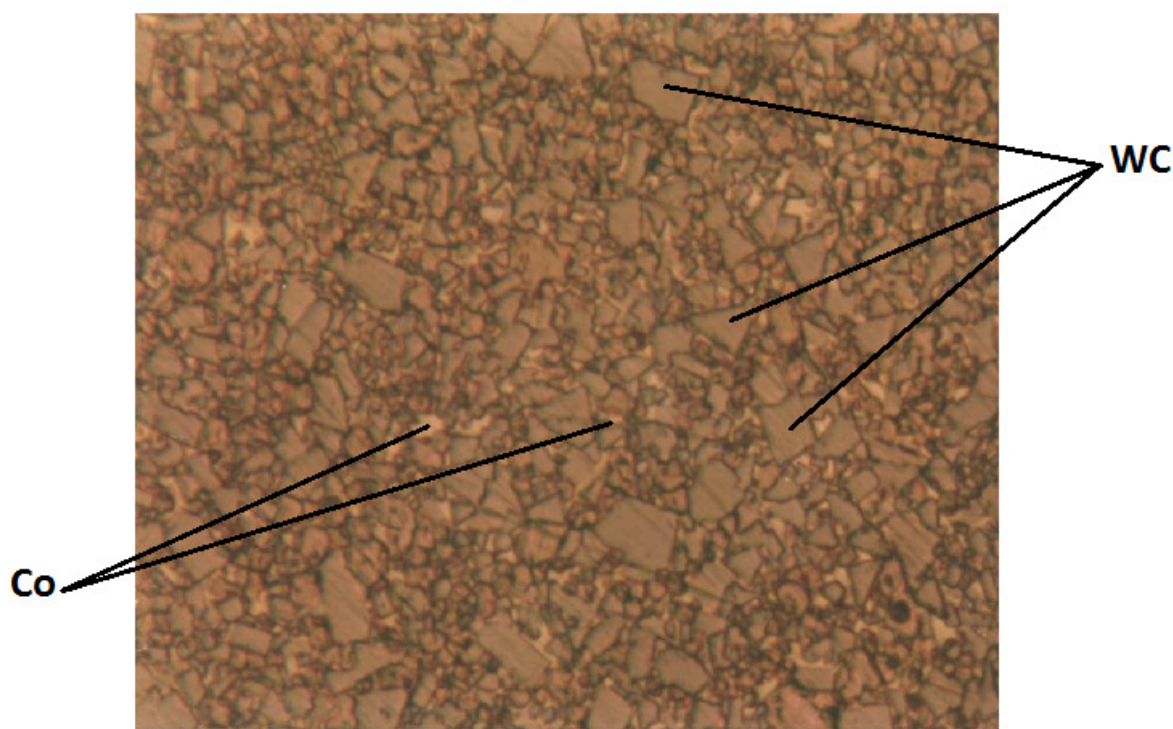
Sredinom 1960-ih godina dolazi do bitnog povećavanja brzina rezanja zbog upotrebe tvrdih metala s prevlakom koja im poboljšava otpornost prema zaribavanju, korozivnu otpornost, izgled i ostala potrebna svojstva.



Slika 1. Povećanje brzine rezanja upotrebom novih materijala [1]

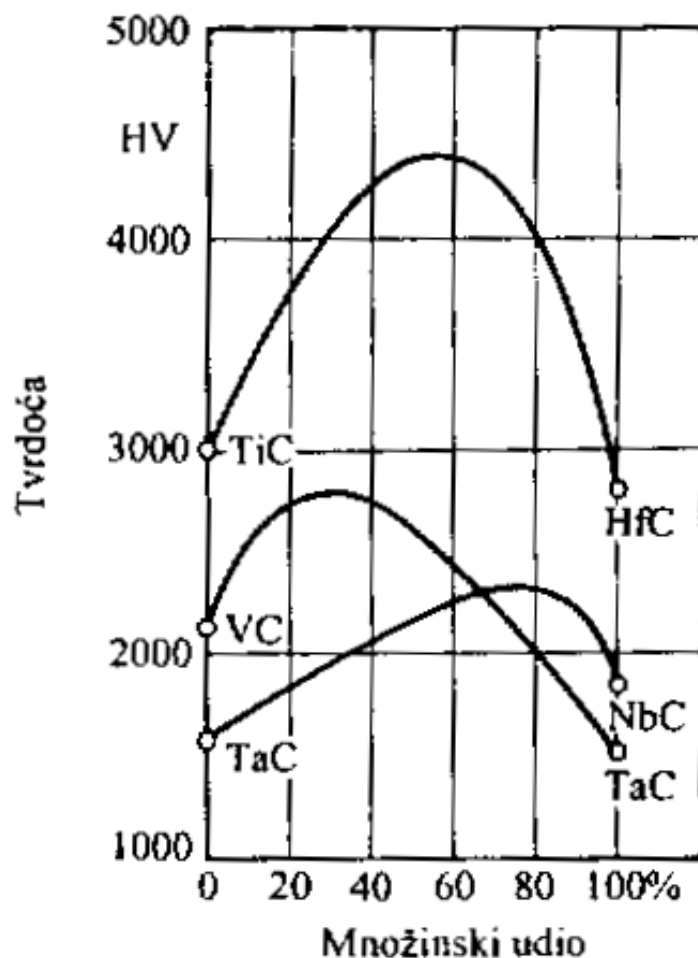
2.2. Sastav i mikrostruktura tvrdih metala

Tvrda faza (uglavnom karbid) je osnovna komponenta mikrostrukture tvrdih metala. Ona ima dobru električnu i toplinsku vodljivost i pozitivan toplinski koeficijent električnog otpora, što dokazuje metalni karakter. Tvrdi metali imaju izražena metalna svojstva za razliku od ostalih neoksidnih keramičkih materijala. Navedena svojstva i široko područje homogenosti pokazuju sličnost tvrdih metala s međumetalnim spojevima. Tvrdi metali imaju zrnatu strukturu, tj. zrnca karbida su zalivena metalnim vezivom. Na slici 2. prikazana je mikrostruktura tvrdog metala WC - Co.



Slika 2. Mikrostruktura tvrdog metala WC – Co [1]

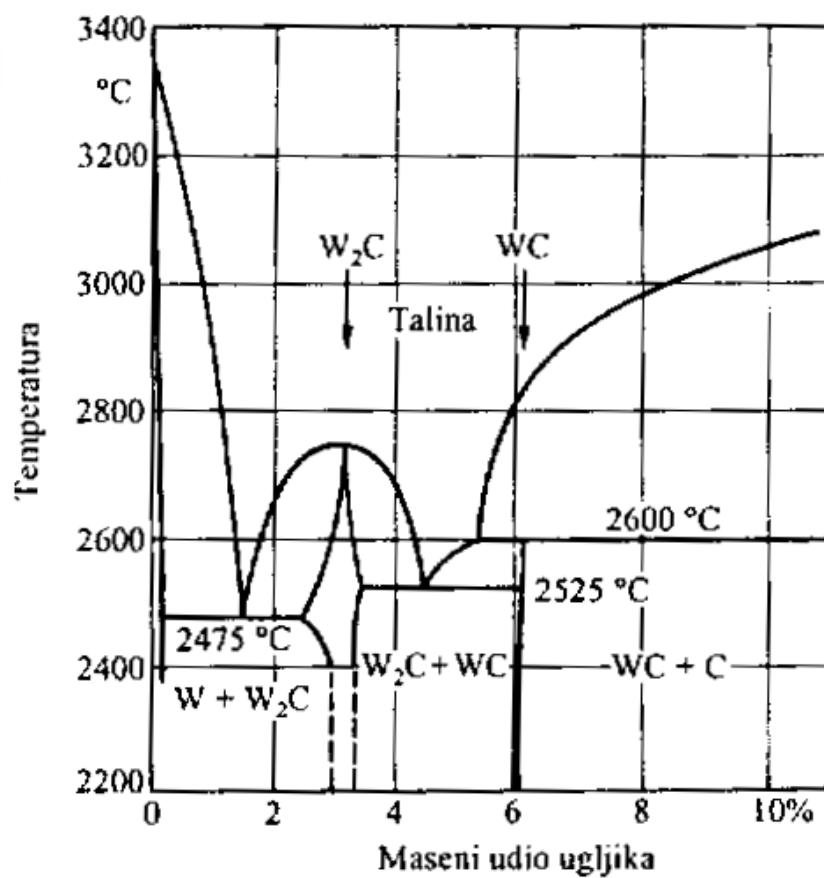
Karbidi i nitridi metala - Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta kristaliziraju uglavnom u kubičnom sustavu, dok karbidi - Cr, Mo, W kristaliziraju uglavnom u heksagonskom sustavu. Međusobnim miješanjem izomornih kubičnih karbida dobivaju se kristali mješanci različitih sastava. Kao što je i prikazano na slici 3. u području gdje se eventualno ne miješaju tvrdoća se često povećava. Karbidi kubičnog sastava mogu se miješati s volframovim karbidom, pri čemu nastaju kubični kristali mješanci.



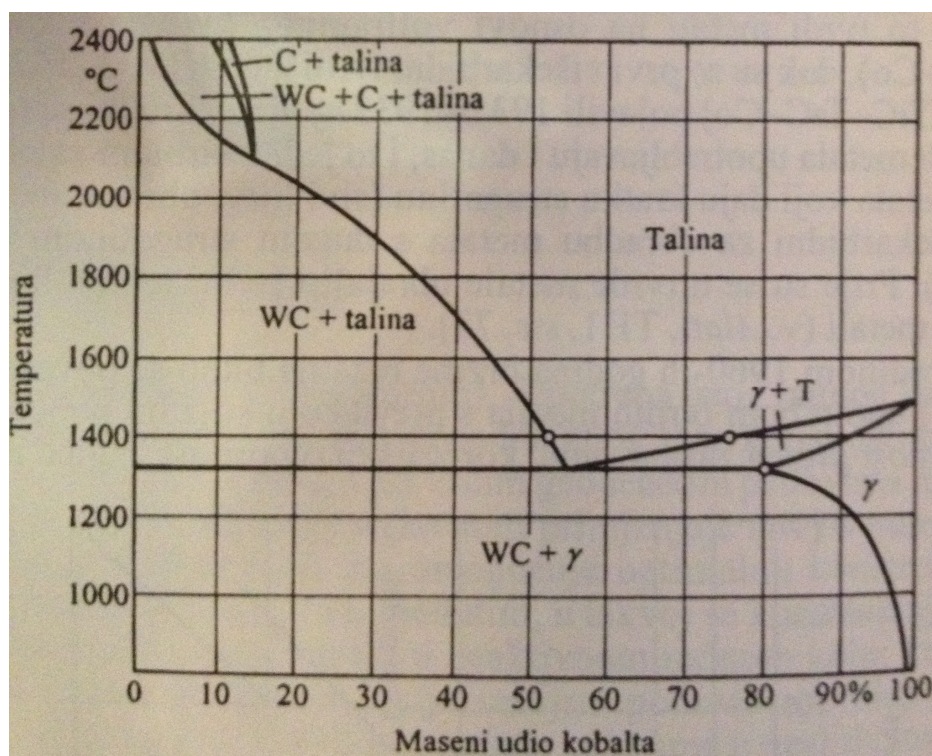
Slika 3. Ovisnost tvrdoće karbidnih kristala mješanaca o njihovu sastavu [1]

U rastaljenom veznom metalu bolje se otapa tvrda faza nego obratno, a topljivost ovisi o temperaturi. Volframni karbid u kobaltu ima najveću topljivost pa je i to jedan od razloga što se tvrdi metali sastoje od tih komponenti. Kao što možemo vidjeti na slici 4., volframni karbid se raspada pri temperaturi nižoj od tališta te se zbog toga proizvodi sinteriranjem pri nižim temperaturama (1300 – 1700°C). Kobalt počinje otapati volframni karbid pri temperaturi od 700°C. Zbog toga prilikom sinteriranja postoji tekuća faza zasićena volframovim karbidom kao što je prikazano na slici 5. Nakon završetka procesa udio šupljina u obujmu nije veći od 1%. Najveći dio u volframu otopljenog karbida kristalizira hlađenjem na temperaturu nižu od one potrebne za sinteriranje. Preostali dio stabilizira kubičnu modifikaciju kobalta, koja se na temperaturi nižoj od 417°C preoblikuje u heksagonsku. Zbog različitih koeficijenata toplinskog rastezanja kobalt se nakon hlađenja nalazi pod vlačnim

naprezanjima, dok se pod tlačnim naprezanjima nalaze kristali volframovog karbida. Zbog toga se pri mehaničkom opterećenju smanjuje mogućnost loma krhke karbidne komponente..



Slika 4. Fazni dijagram sustava W – C [1]

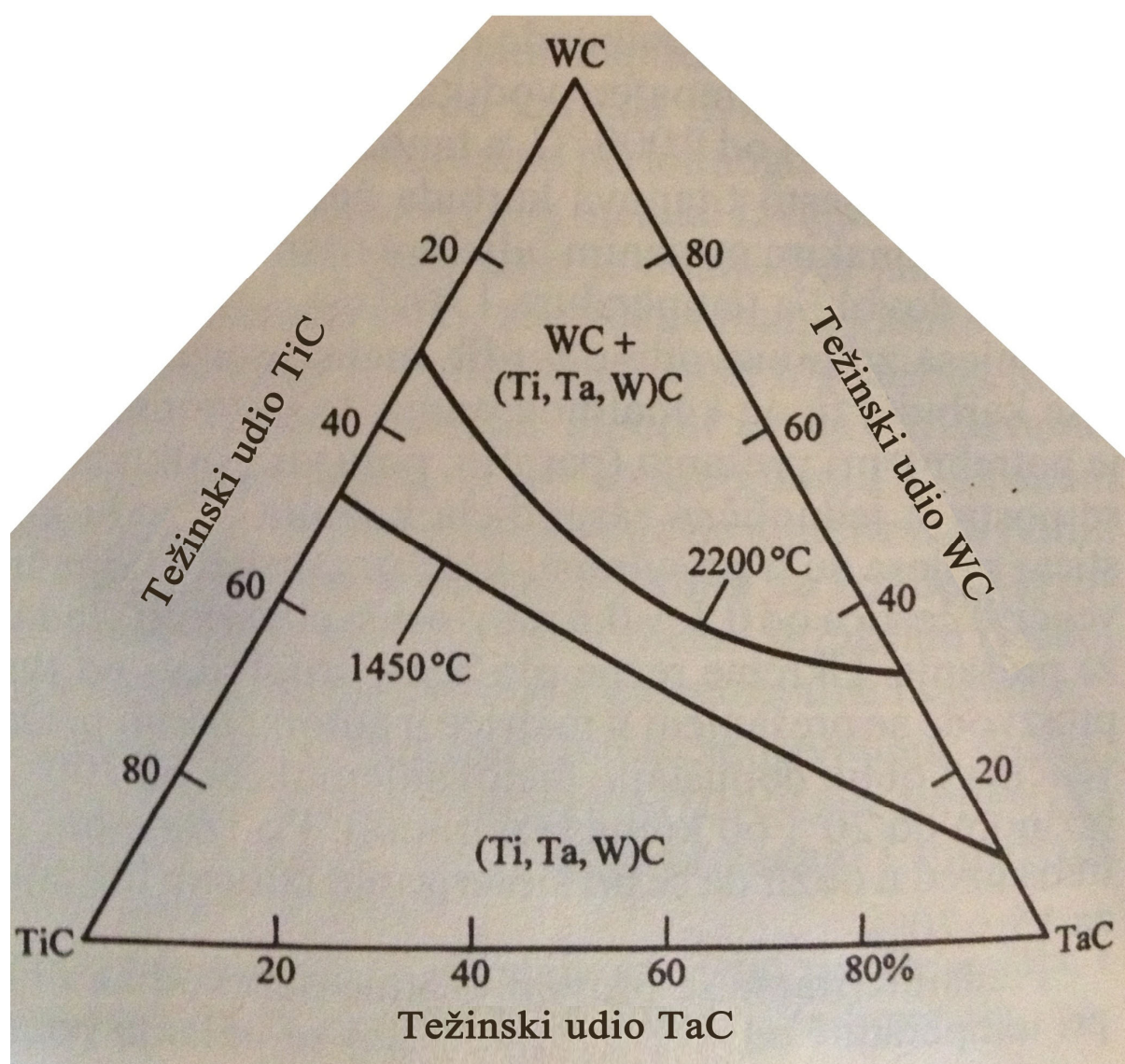


Slika 5. Fazni dijagram sustava WV – Co [1]

U složenom sustavu WC – TiC – Co volframov karbid se prilikom sinteriranja otapa u titanovom karbidu do zasićenja. Tvrdi metali koji pripadaju toj skupini sastoje se od tri faze [1]:

1. kubični karbid mješanac (W,Ti)C
2. heksagonski volframov karbid (WC)
3. kobalt zasićen tvrdom fazom

Ako se tantalov karbid doda karbidu mješancu (W,Ti)C dolazi do nastanka novog karbida mješanca (W,Ti,Ta)C čije je područje postojanja suženo. To možemo vidjeti na slici 6.



Slika 6. Izotermički presjek sustava WC – TiC – TaC pri 1450 °C [1]

2.3. Vrste tvrdih metala

Tvrđi metali pripadaju širokoj skupini skupini tvrdih materijala, koji se dijele na metalne i nemetalne. U metalne tvrde materijale osim tvrdih metala ubrajaju se i njihovi glavni sastojci tj. karbidi i nitridi prijelaznih metala. Nemetalni tvrdi materijali međusobni su spojevi bora, dušika, ugljika i silicija te neki oksidi (aluminijev(III) oksid, torijev(IV) oksid, cirkonijev(IV) oksid), toj skupini također pripadaju i supertvrđi materijali borni nitrid i dijamant.

Tvrde metale možemo podijeliti prema komponentama i prema sastavu. Prema komponentama dijelimo ih na:[2]

1. Klasični tvrdi metal

- a) tvrdi metal na bazi WC – Co,
- b) tvrdi metal na bazi WC – TiC – Co,
- c) tvrdi metal na bazi WC – TiC - Ta(Nb)C – Co.

2. Specijalni tvrdi metal

- a) tvrdi metal na bazi WC – Cr₃C₂ – Ni,
- b) tvrdi metal na bazi WC – TiC – Ni – Mo.

Osim ove klasifikacije klasični tvrdi metali se klasificiraju prema postotku kobalta, prema veličini zrna volfram karbida te prema primjeni. Takva klasifikacija klasičnog tvrdog metala standardizirana je standardom ISO 4499. Prema standardu ISO 4499 postoji pet grupa sa podgrupama:

- 1.) **P 01 – P 40** – fina, srednja i gruba obrada željeza, čelika, legiranih čelika i temper lijeva,
- 2.) **K 01 – K 40** – fina, srednja i gruba obrada sivog lijeva, temper lijeva, manganskog čelika, obojenih metala, plastike i drva,
- 3.) **M 10 – M40** – tokarenje, glodanje, blanjanje; srednja brzina rezanja sa velikom dubinom reza,
- 4.) **G 10 – G 60** – kovanje, provlačenje, duboko izvlačenje, štancanje/perforiranje,
- 5.) **B 06 – B 40** – sve vrste obrade kamena, betona, granita.

Specijalni tvrdi metali razvijeni su za potrebe strojnih dijelova koji moraju imati dobru otpornost na koroziju. Budući da gotovo sve vrste bilja i mesa koje sadrže kiseline ili lužine

nagrizaju klasični metal te na taj način u hranu mogu unijeti metalni otrov, jedna od važnijih primjena specijalnih tvrdih metala je u strojevima i postrojenjima za preradu hrane.

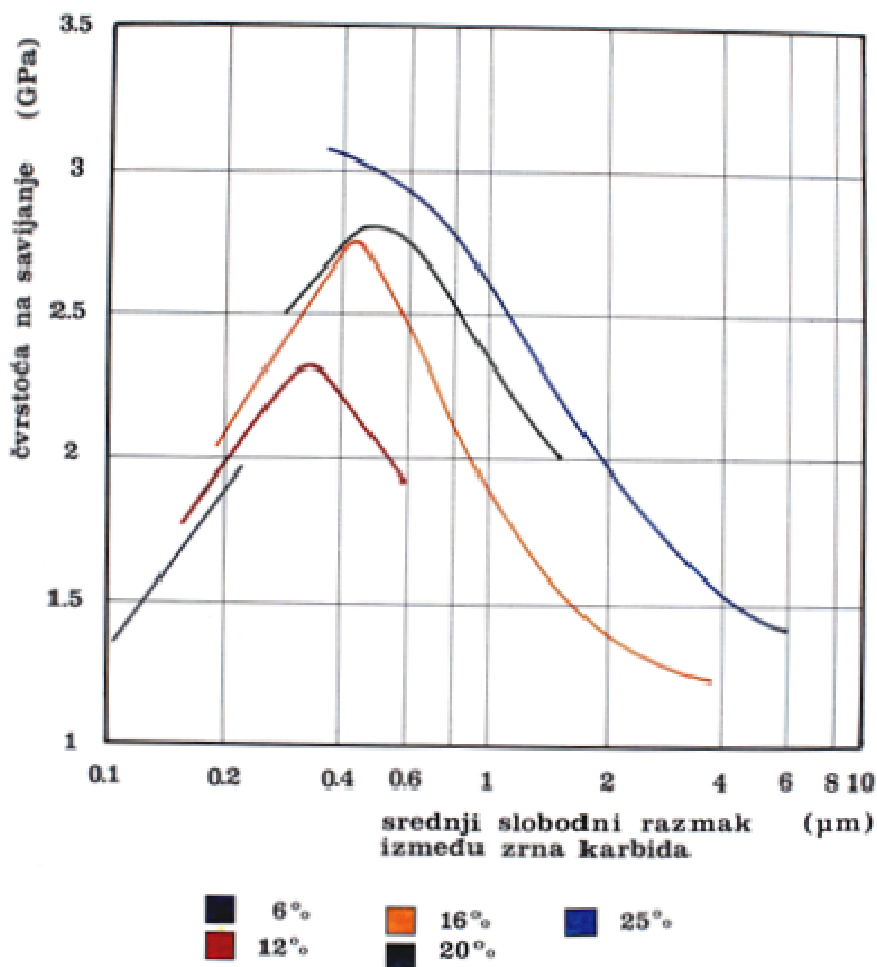
2.4. Svojstva tvrdih metala

Kao što i samo ime govori, jedno od najvažnijih svojstava tvrdih metala je tvrdoća. Osim tog glavnog svojstva tvrdi metali odlikuju se i dobrom žilavošću što im u kombinaciji s tvrdoćom daje odlična mehanička svojstva. Zbog toga su tvrdi alati danas nezamjenjivi u proizvodnji alata za sve vrste obrade i sve vrste materijala koji se obrađuju. Uz odlična mehanička svojstva tvrde metale odlikuje i dobra toplinska i električna vodljivost, te koeficijent toplinskog širenja koji se razlikuju u odnosu na klasične materijale. Kao njihova dobra svojstva možemo navesti i sljedeće [3]:

- visoko talište,
- visoka tvrdoća i otpornost na trošenje,
- visok modul elastičnosti, visoka tlačna čvrstoća i čvrstoća na povišenim temperaturama,
- dobra postojanost na temperaturne promjene (otpornost na toplinske šokove),
- dobra prionljivost metalnim taljevinama,
- otpornost na koroziju,
- visoka toplinska i električna vodljivost.

U proizvodnji tvrdih metala koristi se tehnologija praškaste metalurgije, a to nam omogućava projektiranje svojstava tvrdih metala prema zahtjevima njihove primjene uz pomoć odabira sastava tj. postotka pojedinih komponenti te veličine čestice karbida.

Veličina čestice volfram karbida je jedan od parametara koji direktno utječu na glavna svojstva tvrdih metala; tvrdoću i žilavost. Postoje tvrdi metali koji imaju isti sastav, a razlikuje ih jedino prosječna veličina zrna volfram karbida. Zbog razlike u veličini zrna, dolazi i do razlike u svojstvima, u prvom redu tvrdoće i žilavosti. Veću žilavost i manju tvrdoću imaju tvrdi metali koji imaju veću prosječnu veličinu karbidnog zrna. Savojna čvrstoća ima maksimum u području 0,4 – 0,6 μm razmaka među karbidnim zrnima. Na slici 7. prikazan je odnos čvrstoće na savijanje u odnosu na prosječnu udaljenost karbidnih zrna za tvrde metale s različitim postotkom kobalta.

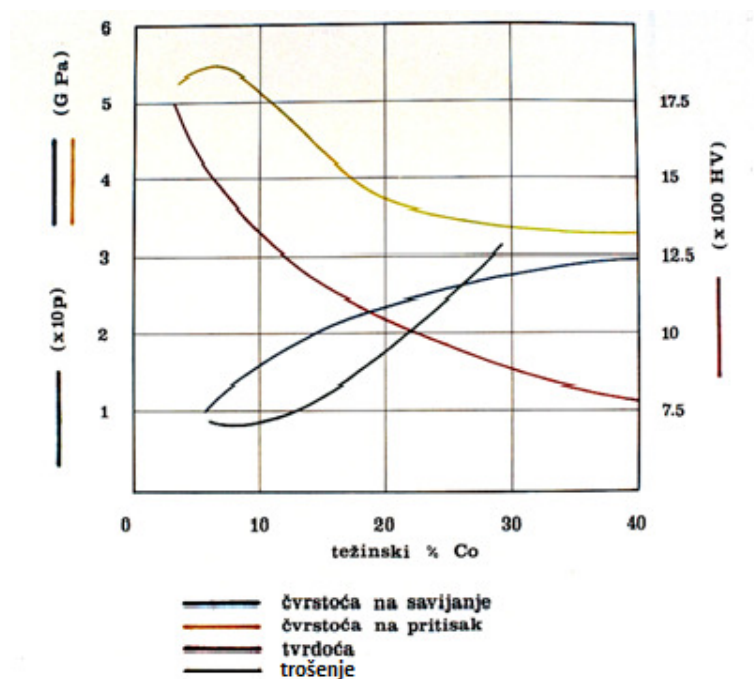


Slika 7. Odnos čvrstoće na savijanje i prosječne udaljenosti karbidnih zrna[2]

Na tvrdoću i žilavost utječe i sastav tvrdih metala. U prvom redu tu se misli na postotak kobalta u tvrdom metalu. Povećanjem postotka kobalta u tvrdom metalu tipa WC-Co smanjuju se tvrdoća, čvrstoća na pritisak, gustoća, modul elastičnosti i tlačna čvrstoća a istovremeno se povećava savojna čvrstoća i otpornost na trošenje. Neka od svojstava tvrdih metala dana su u tablici 1. Modul elastičnosti E ovisi o vrijednostima modula elastičnosti pojedinih faza, a vrlo malo o rasporedu zrna, čime se razlikuje od čvrstoće, tvrdoće i ponašanja pri prijelomu. Na slici 8. prikazan je dijagram promjene tvrdoće, čvrstoće na pritisak, savojne čvrstoće i trošenja sa postotkom kobalta.

Tablica 1. Svojstva tvrdih metala tipa WC-Co [1]

Maseni udio kobalta %	Gustoća g/cm^3	Tvrdoća po Vickersu HV	Svojna čvrstoća N/mm^2	Tlačna čvrstoća N/mm^2	Modul Elastičnosti kN/mm^2
2,5	15,3	1780	1100	-	660
6	14,9	1550	1600	5300	620
9	14,6	1450	1850	4900	580
12	14,3	1300	2000	4400	570
15	13,9	1250	2200	4000	530
20	13,6	950	2400	3700	490
25	13,2	850	2400	3400	460



Slika 8. Promjena tvrdoće, čvrstoće na pritisak i savojne čvrstoće i trošenja sa postotkom kobalta [2]

Mikrostruktura tvrdog metala (WC-Co) može se karakterizirati srednjom linearnom veličinom zrna tvrde faze (l_{WC}) i srednjom debljinom sloja vezanog metala između zrna (d_{Co}), a njihov je omjer jednak omjeru volumnih udjela tvrde faze (ϕ_{WC}) i veznog metala (ϕ_{Co}) [1]:

$$\frac{l_{wc}}{d_{Co}} = \frac{\varphi_{wc}}{\varphi_{Co}}$$

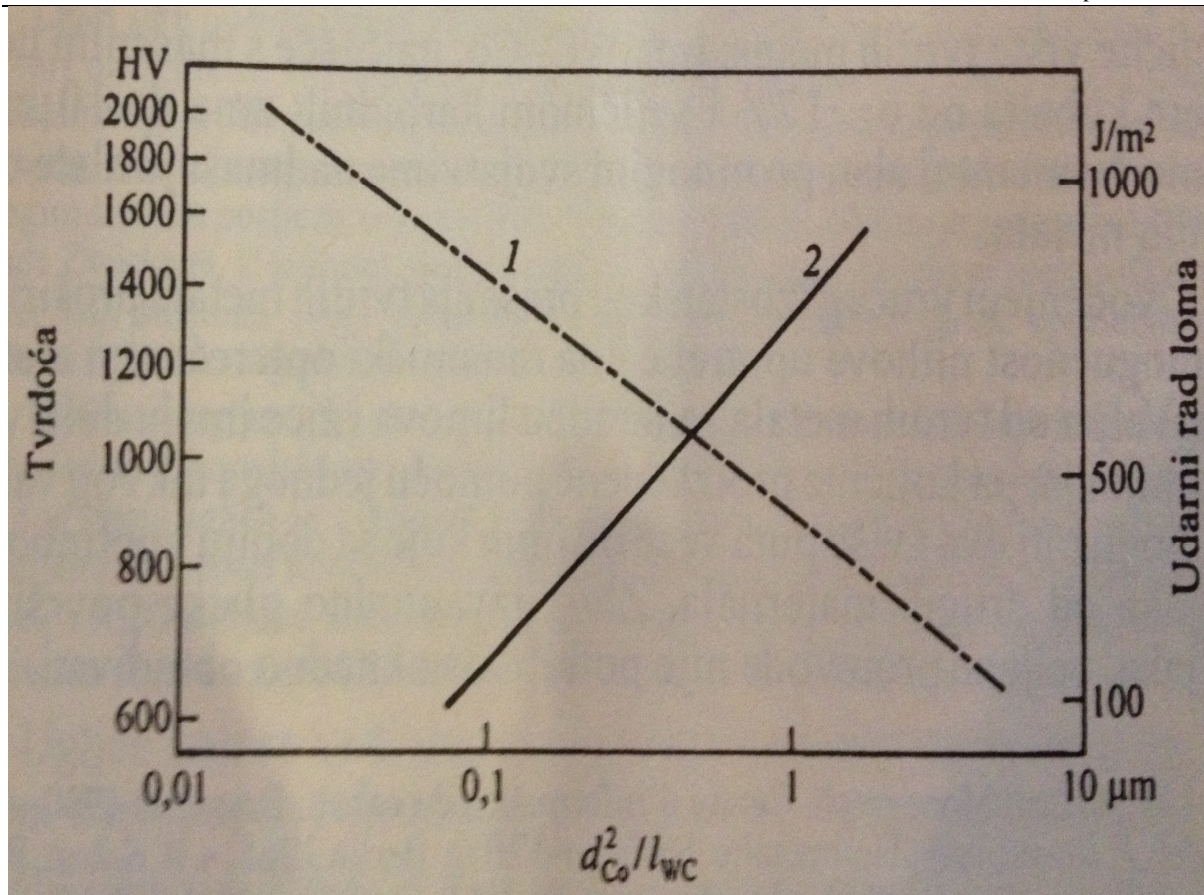
Između veličine zrna i prijelomne žilavosti K_{IC} te udarnog rada loma G_{IC} postoji eksperimentalno određena ovisnost [1]:

$$G_{ic} = \frac{K_{IC}^2}{\pi E} \approx \frac{d_{Co}^2}{l_{WC}}$$

U skladu sa prvim izrazom proizlazi da udarni rad loma raste jednolično s porastom vrijednosti omjera d_{Co}^2/l_{WC} . Iz toga dolazimo do zaključka da na energiju prijeloma znatno utječe rad utrošen pri plastičnoj deformaciji veznog metala. Nasuprot tome, s obzirom na isti omjer, opada tvrdoća po Vickersu [1]:

$$HV = 877 \left(\frac{d_{Co}^2}{l_{WC}} \right)^{-\frac{1}{5}}$$

Karakteristično je za tvrde metale da im se tvrdoća i prijelomna žilavost mijenjaju u suprotnom smislu kao što je i prikazano na slici 9.



Slika 9. Ovisnost tvrdoće (1) i udarnog rada loma (2) o omjeru d_{Co}^2 / l_{WC} [1]

Savojna čvrstoća tvrdih metala R_{ms} povezana je s načinom nastanka pukotine i njezinim širenjem prema izrazu [1]:

$$R_{ms} = (1-k) \frac{R_{WC}}{e^{l/m} \sigma_{WC}}$$

gdje je:

- konstanta materijala m Weibulov parametar statističke pouzdanosti,
- R_{WC} vlačna čvrstoća tvrde faze koja ovisi i o veličini zrna,
- σ_{wc} lokalni porast naprezanja u zrnima volframova karbida uzrokovan opterećenjem,
- k je kontinuitet tvrde faze (omjer površina dodira karbidnih zrna prema njihovoj ukupnoj površini).

Kontinuitet tvrde faze k može se približno odrediti prema izrazu [1]:

$$(1-k) = \frac{l_{wc} \times \varphi_{Co}}{d_{Co}}, \text{ ako je } d_{Co} < d_{Co}^* \text{ i } \varphi_{wc} > \varphi_{Co}$$

gdje je d_{Co}^* kritična vrijednost debljine kobaltnog sloja među zrnima, tj. ona vrijednost uz koju je čvrstoća najpovoljnija.

Savojna čvrstoće raste s porastom udjela kobalta uz konstantnu veličinu zrna volframovog karbida, osim kad je kobalta vrlo mnogo. Za bilo koji udio veznog metala postoji određena veličina karbidnih zrna i debljina kobaltnog sloja među zrnima pri kojima se postiže optimalna tvrdoća i savojna čvrstoća. Kritična vrijednost d_{Co}^* najčešće iznosi 0,3 – 0,4 μm .

Savojna čvrstoća raste u duktilnom području ($d_{Co} > d_{Co}^*$) povećanjem stupnja raspršenosti karbidne faze, tj. sa smanjenjem veličine karbidnog zrna. Smanjenjem vrijednosti omjera d_{Co}^2 / l_{wc} smanjuje se i prijelomna žilavost tvrdih metala, a povećava im se tvrdoća. Tanki slojevi veznog metala ne mogu spriječiti širenje pukotine svojom plastičnom deformacijom ako se veličina karbidnih zrna smanji toliko da debljina kobaltnog sloja postane manja od kritične debljine d_{Co}^* . Što se više povećava površina međusobnog dodira karbidnih zrna to tvrdi metali postaju sve podložniji nastanku pukotina, te im se smanjuje savojna čvrstoća. Prijelomna žilavost i savojna čvrstoća sličnih su karakteristika u području krhkog loma. Savojnu čvrstoću smanjuju i pogreške kao što su uključci, zarezi i nejednoličnosti u raspodjeli zrna. To se očituje u neujednačenosti kvalitete tvrdih metala, a posebno u umoru materijala zbog dinamičnog izmjeničnog opterećenja. Smanjeni broj izmjena opterećenja ΔN koji materijal s pogreškama može izdržati povezan je sa smanjenom savojnom čvrstoćom ΔR_{ms} [1]:

$$\frac{\Delta N}{N} = (n-2) \frac{\Delta R_{ms}}{R_{ms}}$$

gdje je N broj izmjena dinamičkog opterećenja koje materijal bez pogrešaka može sa sigurnošću izdržati, a n konstanta materijala koja ovisi o udjelu krhkog loma. Krhki lom ima bitan udio kod širenja pukotine što je posljedica umora, a vrijednost n je nepovoljna ($n \approx 15$). Ti odnosi vrijede za sobnu temperaturu, a mogu se znatno razlikovati pri povišenim

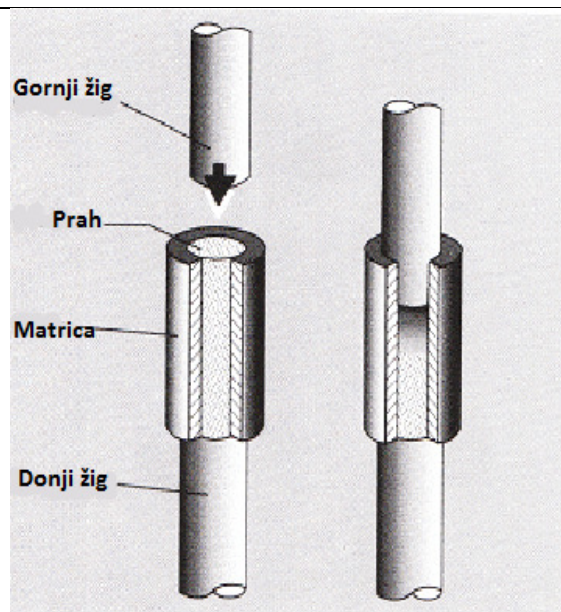
temperaturama. Zbog tzv. puzanja tvrdi metali s najsitnijim karbidnim zrnima, usprkos velikoj tvrdoći na sobnoj temperaturi imaju pri 800 °C manju čvrstoću nego oni s velikim zrnima. Takvi su odnosi još mnogo složeniji u višekarbidnim tvrdim metalima.

Na mehanička svojstva tvrdih metala utječu i proizvodni parametri. Radi se o silama prešanja te o temperaturi i vremenu sinteriranja. Tvrdi metali, odnosno granulat se prešaju u alatima na mehaničkim ili hidrauličnim prešama. Ovisno o alatu koji se preša postoje tri načina prešanja [2]:

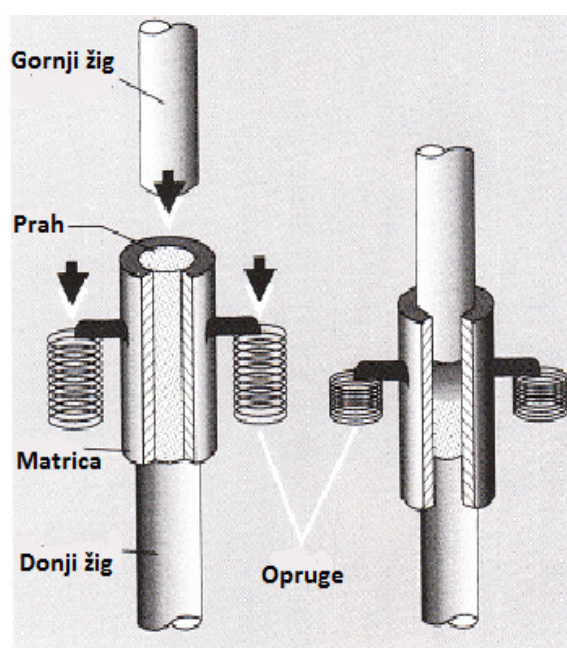
1. prešanje pomoću gornjeg žiga (jednostrano prešanje),
2. prešanje pomoću gornjeg i donjeg žiga (dvostrano prešanje),
3. prešanje pomoću „plivajuće“ matrice (dvostrano prešanje).

Postupci prešanja shematski su prikazani na slici 10.

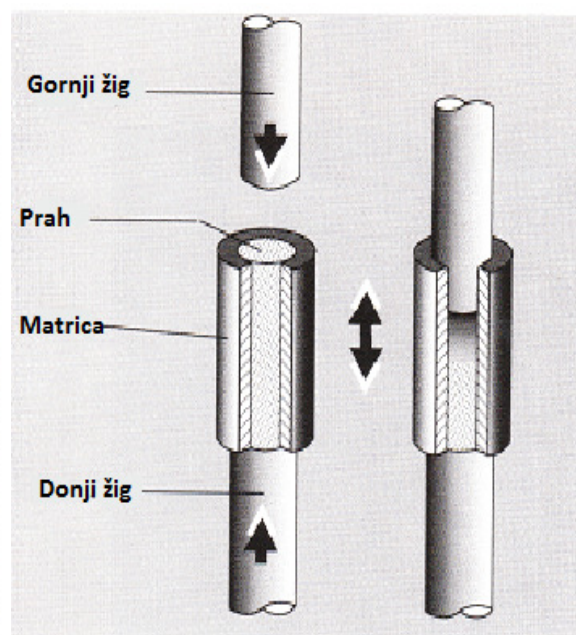
O vrsti granulata tvrdog metala koji se preša ovisi sila prešanja. U slučaju „tvrđog“ granulata sila prešanja iznosi okvirno između 1,4 – 1,5 t/cm², a u slučaju „mekog“ granulata sila prešanja iznosi okvirno 1 t/cm². Ako je sila prešanja premala, otpresak može imati premalu gustoću, što može rezultirati mikroporozitetom u sinteriranom tvrdom metalu. U slučaju da je sila prešanja prevelika, u otpresku se mogu pojaviti dugačke pukotine nevidljive oku. Nakon sinteriranja tvrdi metal na tim mjestima ima pukotinu i obično slojevito pukne.



a) jednostrano prešanje



b) prešanje s plivajućom matricom



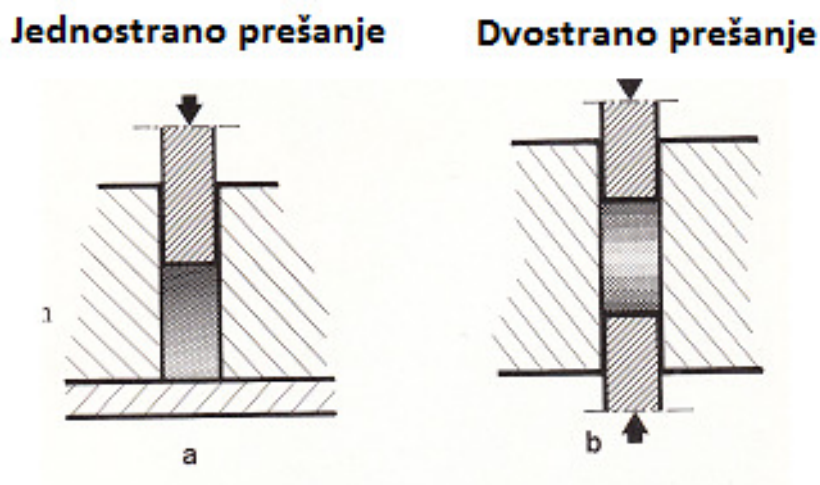
c) dvostrano prešanje

Slika 10. Shematski prikaz postupaka prešanja [2]

Alat utječe na gustoću otpreska. U slučaju dvostranog prešanja gustoća otpreska je puno ravnomjernija pa je i stezanje prilikom sinteriranja ravnomjernije i ne dolazi do

deformacija. Gradijent gustoće kod jednostranog i dvostranog prešanja shematski je prikazan na slici 11.

Temperature sinteriranja također utječu na mehanička svojstva tvrdih metala. Ako je temperatura sinteriranja preniska, uslijedit će povećanje tvrdoće i smanjenje čvrstoće te se zrno karbida neće dovoljno razviti, a u ekstremnijim slučajevima može doći i do pojave poroziteta. Ukoliko je temperatura sinteriranja previsoka, zrno karbida poraste i tvrdoća se smanji.



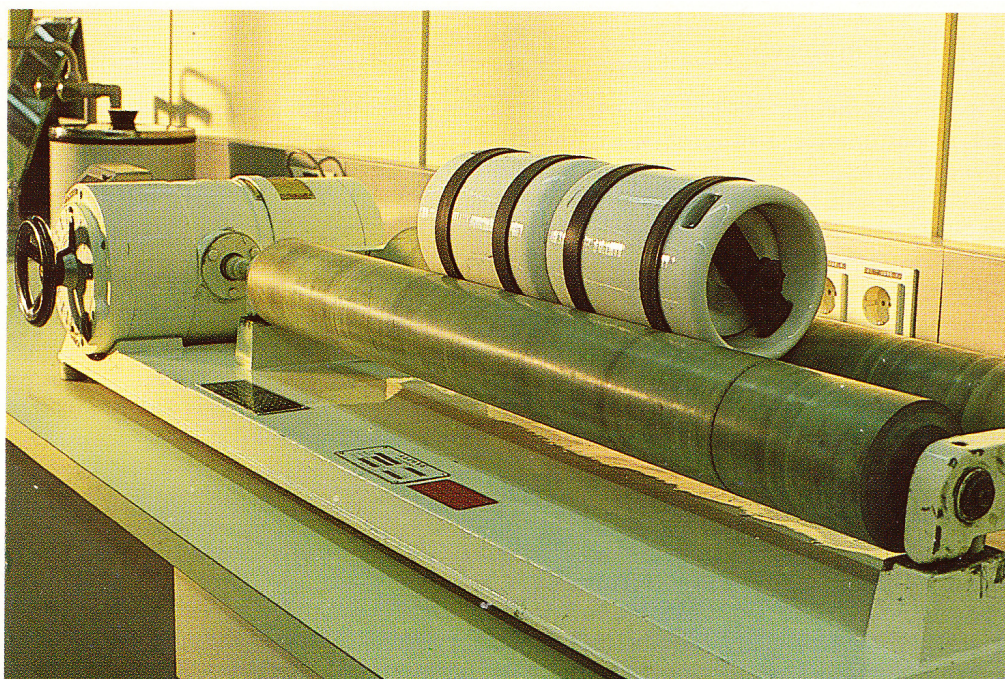
Slika 11. Shematski prikaz gradijenta gustoće kod jednostranog i dvostranog prešanja [2]

3. POSTUPCI PROIZVODNJE TVRDIH METALA

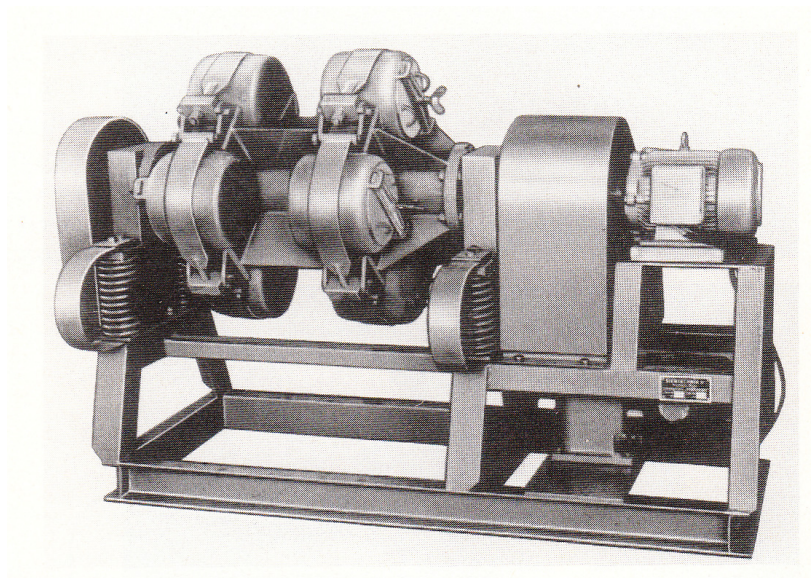
3.1. Izrada granulata

Postupak izrade granulata tvrdog metala počinje vaganjem pojedinih komponenti na klasičnim vagama. Vaganje pojedinih komponenti ovisi o mogućnostima uređaja za miješanje i mljevenje. Za vaganje je jako bitna točnost vage, a za tvrdi metal ta točnost mora biti unutar 0,1%.

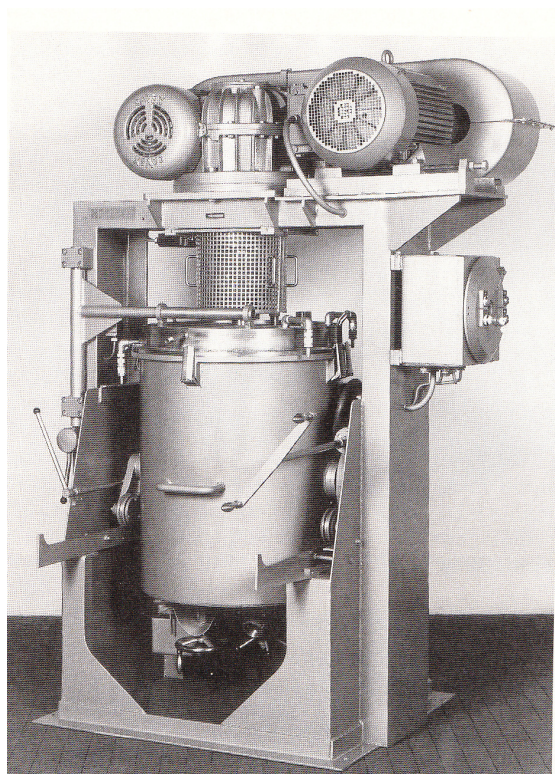
Nakon vaganja slijede postupci mljevenja i miješanja. U današnje vrijeme se koristi mokro mljevenje i miješanje jer ono omogućava pretvorbu dijelova praha u finu dispergiranu masu. Kao sredstvo za mokro mljevenje i miješanje koriste se razna organska otapala kao što su: hexan, heptan, benzin, tetralin, alkohol ili aceton. Zadaća tih otapala je sprječavanje oksidacije prahova do koje bi gotovo sigurno došlo uslijed zagrijavanja suhim mljevenjem. Što je prosječna veličina čestice manja, to je veća aktivna površina praha, no što je veća aktivna površina praha, to je i veća opasnost od oksidacije. Postupkom mokrog mljevenja dolazi i do usitnjavanja konglomerata prahova u pojedinačna zrna i do oblaganja zrna karbida vezivnim metalom. Mokro mljevenje i miješanje obavljaju se u kugličnim mlinovima kapaciteta 10-100 litara zapremnine, vibracijskim mlinovima i atritorima. Navedeni strojevi prikazani su na slikama 12, 13 i 14.



Slika 12. Kuglični mlin [2]



Slika 13. Vibracijski mlin [2]



Slika 14. Atritor [2]

Trajanje mljevenja i miješanja ovisi o njihovom intezitetu. Što je intezitet mljevenja i miješanja veći to je vrijeme mljevenja i miješanja kraće. To vrijeme varira zavison o uređaju na kojem se izvodi mljevenje i miješanje. Kod 10 – litarskih mlinova postupak mljevenja i

miješanja traje 4 – 6 dana, kod 100 – litarskih traje 2 – 4 dana, Vibracijskim mlinovima treba samo jedna trećina vremena koja je potrebna kugličnim limovima, a artitori su još efikasniji i njima treba samo 1/10 vremena kugličnih mlinova da bi obavili postupak mljevenja i miješanja. Unutrašnjost uređaja za mokro mljevenje i miješanje mora biti načinjena od tvrdo legiranih čelika kako bi se izbjeglo eventualno onečišćenje s česticama materijala.

Brzina okretanja mlinova mora biti takva da centrifugalna sila kuglice diže do određene stijenke mlina, nakon čega se one kotrljaju prema dnu, a nikako da ih prenes tj. „zalijepi“ za stjenku. [2]

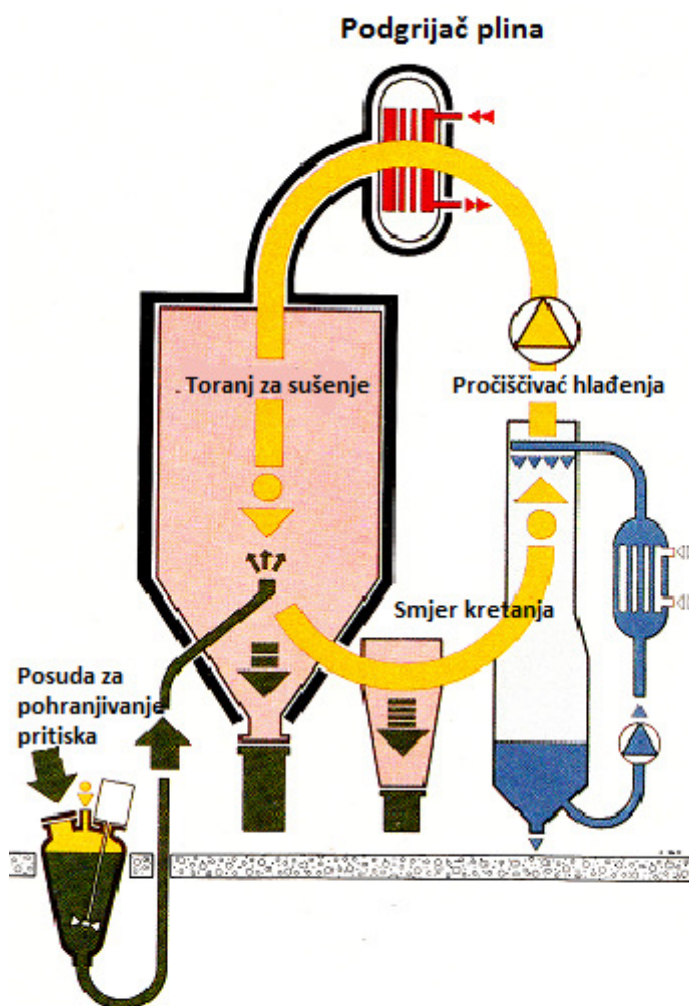
Kuglice su različitih veličina: od 6 – 14 mm za artitore pa sve do 10 – 15 mm za vibracijske limove, odnosno 10 – 30 mm za kuglične mlinove.

Nakon završetka postupaka mljevenja i miješanja, smjesa praha se odvaja od kuglica i zaštitne tekućine. Tekućina se odvaja ili dekantiranjem ili destilacijom. Prednost destilacije je u tome da je destilirana tekućina potpuno čista te se može ponovno koristiti.

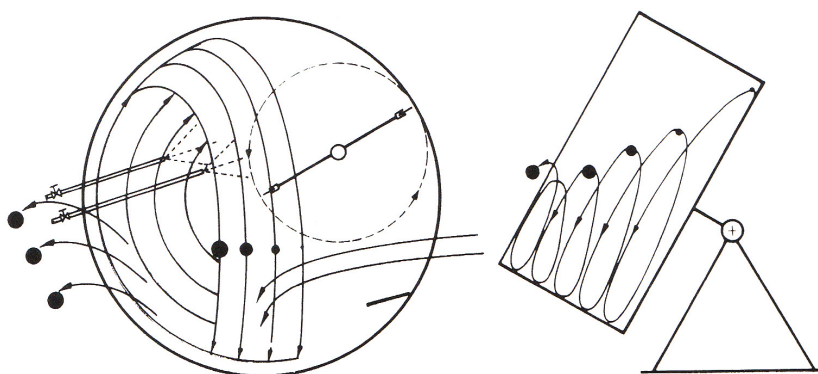
Smjesa prahova za tvrdi metal nema nikakva plastična svojstva te zbog toga od nje nije moguće načiniti otpreske. Stoga se u tu smjesu dodaje 1 – 2 % plastifikatora (iskustveno je određeno 2% parafina za tvrdi metal). Parafin se u smjesu prahova dodaje prije ili tijekom procesa granuliranja. Granuliranjem smjese prahova postiže se smanjenje nasipnog volumena alata za prešanje i povećava se tečnost punjenja alata za prešanje. Razlikujemo „tvrdi“ i „meki“ granulati. U današnje vrijeme se „tvrdi“ granulati skoro više uopće ne koriste (može ga se naći u vrlo rijetkim slučajevima) zbog veće sile prešanja, grublje površine otpreska i sinteriranog otpreska, veće deformacije sinteriranog otpreska (zbog većeg gradijenta gustoće u otpresku).

Kod postupka granuliranja u atomizeru suspenzija praha i plastifikatora se pod pritiskom raspršuje u prostor za sušenje u struji zaštitnog plina. Tako dobivene granule se skupljaju na dnu komore. Nakon toga zaštitni plin izlazi iz komore, prolazi kroz ciklon gdje se skupljaju fine granule, odlazi na ispiranje, te se pročišćen i zagrijan vraća ponovno u komoru za sušenje. Postupak granuliranja u atomizeru prikazan je na slici 15.

Drugi postupak je granuliranje u „tanjurastom“ granulatoru gdje prah rotira u „tanjuru“ granulatora koji se pritom zakreće. U isto vrijeme se prah vlaži, tj. prska otopinom plastifikatora. Rotacijom navlaženog praha dolazi do stvaranja grudica koje se zatim separiraju. Postupak granuliranja u „tanjurastom“ granulatoru prikazan je na slici 16.



Slika 15. Postupak grnuliranja u atomizeru [2]



Slika 16. Kretanje materijala u „tanjurastom“ granulatoru i izlazak granula [2]

3.2. Sinteriranje

Kao što je ranije navedeno tvrdi metali se dobivaju tehnologijom praškaste metalurgije, tj. proizvode se sinteriranjem smjese komponenata u obliku praha. Osnovna komponenta tvrdog metala je volfram karbid (WC). To je komponenta koja tvrdom metalu daje tvrdoću. Postotak WC se kreće od 70 do 96 %. Vezivna komponenta, koja tvrdom metalu daje žilavost su kobalt (Co) ili nikel (Ni). Postotak vezivnog metala se kreće od 30 – 40 .%. Često se u tvrdi metal dodaju komponente za legiranje, kako bi se poboljšala neka svojstva ili da se balansiraju procesi sinteriranja. Komponente koje se koriste za legiranje su [2]:

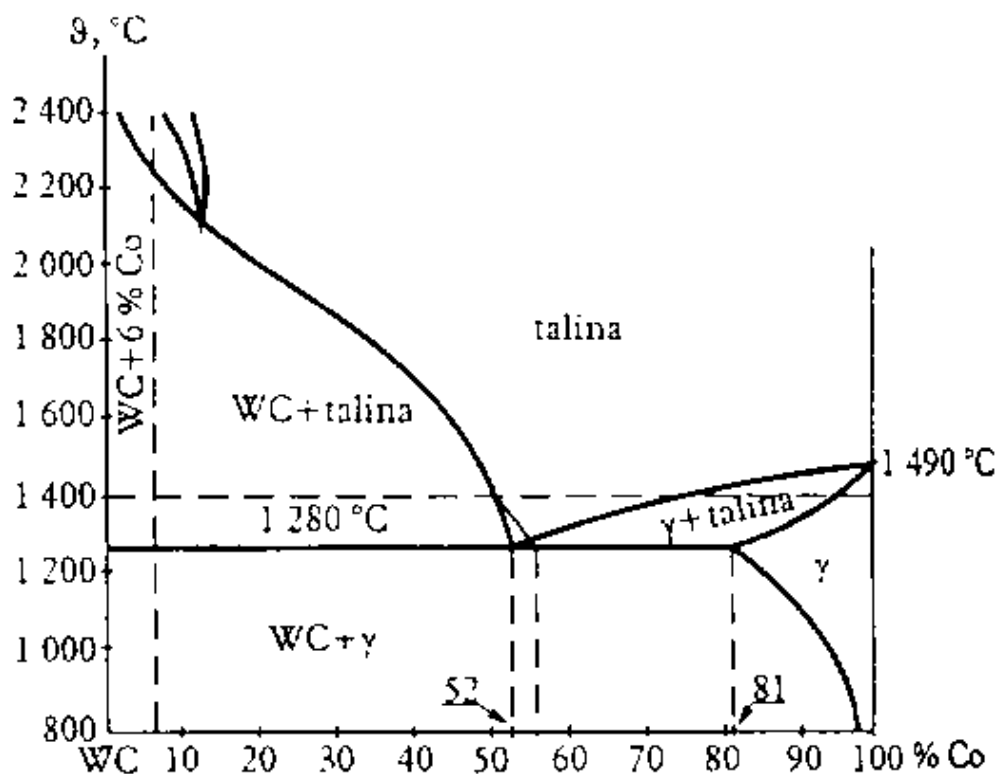
- tantalniobi karbid (TaNb)C,
- titan karbid TiC,
- molibden karbid Mo_2C ,
- vanadij karbid VC,
- krom karbid Cr_3C_2 .

Prema R. Kiefferu, definicija postupka sinteriranja glasi: „ Dovođenje metalnog praha, metaloida, metalnih ili nemetalnih spojeva u čvrstu i kompaktnu materiju pod utjecajem topline, uz uvjet da pri postupku ostane bar jedna komponenta bar djelomično nerastaljena“[4].

Postupak sinteriranja obično obuhvaća sljedeće faze [1]:

- proizvodnja karbida i miješanje s kobaltom kao vezivom,
- prešanje smjese u približan ili konačan oblik,
- predsinteriranje,
- eventualno naknadno oblikovanje,
- završno visokotemperaturno sinteriranje,
- nanošenje pravlake.

Kod postupka sinteriranja tvrdih metala karbidna se faza dijelom otapa u kapljevitoj fazi. To možemo vidjeti na primjeru legure WC-CO s 6% Co koja je prikazana u psudobirnarnom dijagramu na slici 17.



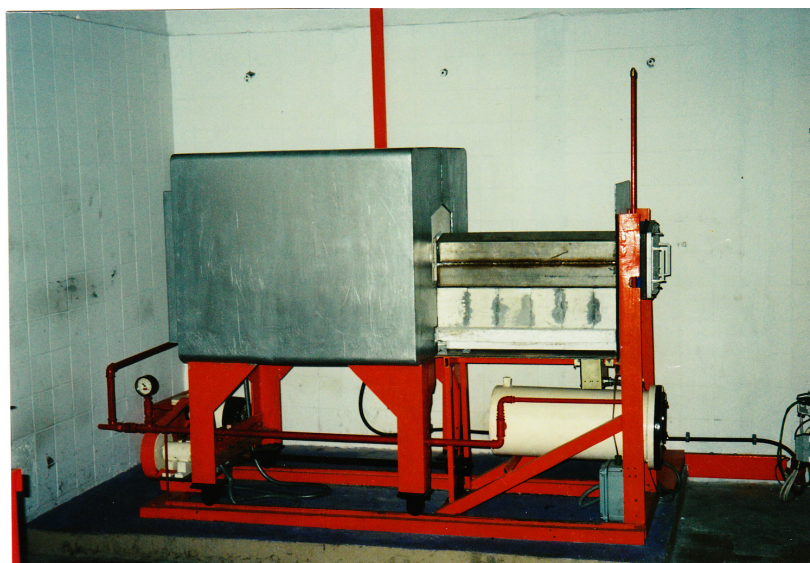
Slika 17. Kvazibinarni presjek WC–Co ravnotežnog dijagrama stanja W–C–Co [4]

Proizvodnja volframnog karbida odvija se putem reakcije volframovog praha i čađe u atmosferi vodika pri temperaturi od 1400 – 1700 °C. Pritom maseni udio ugljika mora biti od 6 do 6,2 %. Na veličinu i raspodjelu čestica praha u konačnom proizvodu bitno utječu radni uvjeti, tj. čistoća vodika i temperatura. Ostali se karbidi proizvode putem reakcije metalnih oksida i čađe u vakuumu ili u atmosferi vodika. Titanov karbid (TiC) se proizvodi pri temperaturi višoj od 2000 °C, a tantalni karbid (TaC) se proizvodi pri temperaturi višoj od 1600 °C.

Smjesa za proizvodnju tvrdih metala sastoji se od jednog ili više karbida, finog kobaltnog praha, te pomoćnog sredstva koje je potrebno pri prešanju. Kao pomoćna sredstva potrebna pri miješanju koriste se parafin, poli(vinil-alkohol) i dr. Da bi se postigla jednolična raspodjela kobalta između karbidnih čestica, smjesa se u prisutnosti organske kapljevine melje do veličine čestica od 0,1 do 0,3 mm. Nakon mljevenja smjesa se suši etanolom i tada je pogodna za prešanje. Okretne rezne pločice i drugi alati od tvrdih metala proizvode se prešanjem u matrice u automatskim prešama pod uvjetom da veličina i oblik to dopuštaju. Na

njih djeluje tlak od 200 do 400 MPa pri brzini od 20 do 60 komada u minuti. Pri izravnom oblikovanju treba uzeti u obzir da se pri sinteriranju izmjere linearno smanjuju za 15 do 20%.

Nakon prešanja potrebno je otpreske koje treba oblikovati deparafinirati i predsinterirati da se dobije potrebna mehanička čvrstoća za mehaničku obradu. Deparafiniranje i predsinteriranje obavljaju se u vakuumskim pećima ili u pećima sa zaštitnom atmosferom. Za zaštitnu atmosferu koristi se vodik koji ima redukcijsko svojstvo. Na slici 18. prikazana je peć za deparafiniranje i predsinteriranje u vakuumu i zaštitnom plinu. Predsinteriranje se provodi pri temperaturi od 600 – 1000 °C, na kojoj se uklanja pomoćno sredstvo dodano pri prešanju. Temperature treba odrediti prema tipu i konstrukciji svake peći.



Slika 18. Peć za deparafiniranje i predsinteriranje u vakuumu i zaštitnom plinu [2]

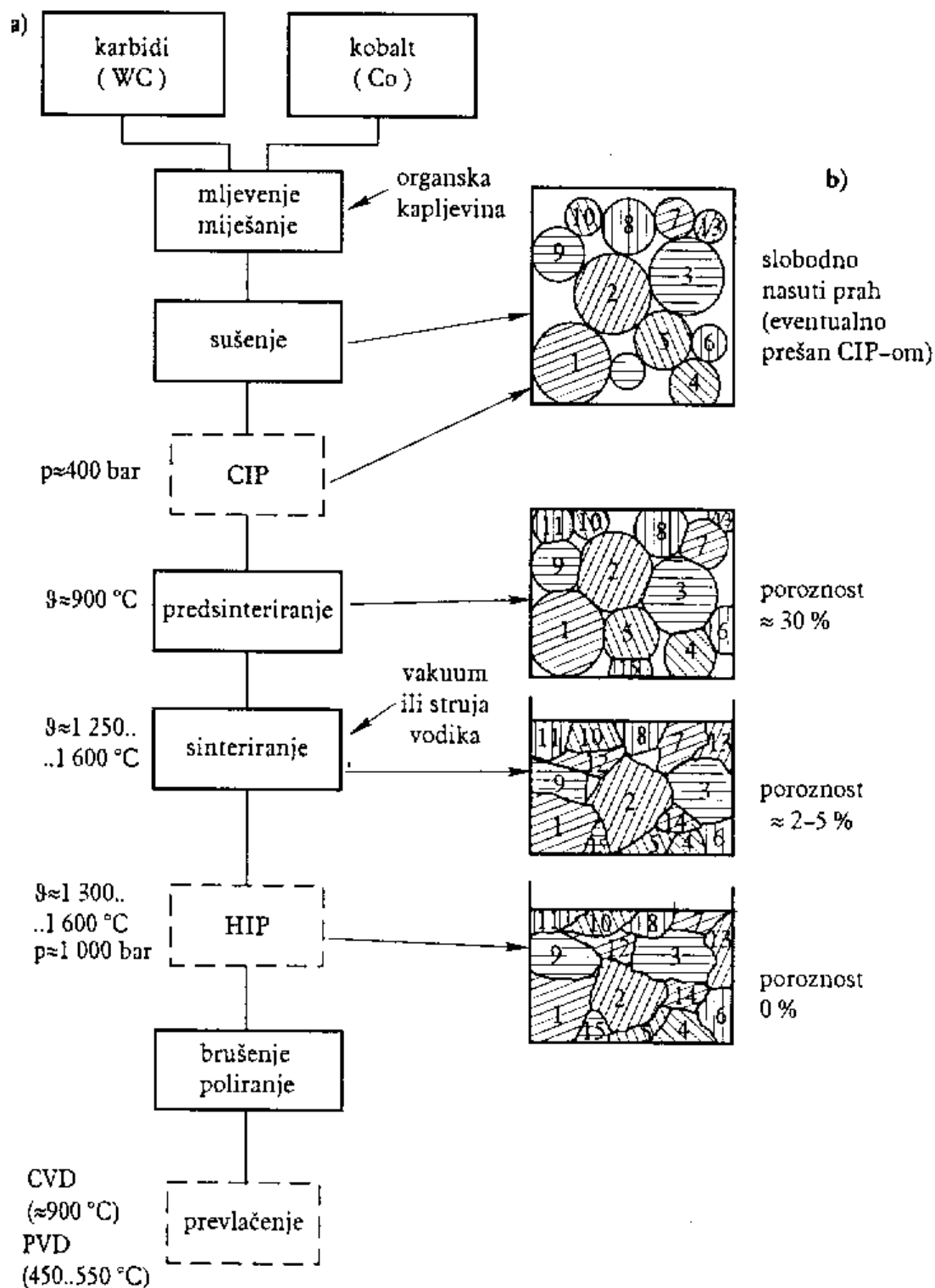
Nakon što su otpresci predsinterirani pristupa se oblikovanju rezanjem, tokarenjem, brušenjem i glodanjem. Predsinterirani otpresci se većinom obrađuju s dijamantnim alatima zbog abrazivnosti tvrdog metala u predsinteriranom stanju. Kod posebnih oblika koriste se brusne ploče od silicij karbida.

Sinteriranje otpresaka odvija se u pećima za sinteriranje u zaštiti reducirajućeg plina ili u vakuumu. Otpresci za sinteriranje slažu se na grafitnu podlogu. Ako su podloge nove ili nisu upotrebljavane više od dvadeset dana potrebno ih je odžariti na 1100 °C. Podloge moraju biti premazane suspenzijom etilnog alkohola (tehničkog) ili benzina i zirkonijevog oksida u prahu da bi se otpresci zaštitili od difundiranja ugljika iz podloge. Tako premazane ploče treba sušiti 2 – 3 sata. Temperature i vremena sinteriranja ovise o vrsti tvrdog metala odnosno o udjelu vezivne komponente (Co, Ni ili Mo) kao što možemo vidjeti iz tablice 2.

Tablica 2. Temperature i vremena sinteriranja tvrdih metala sa različitim postocima vezivne komponente [2]

Temperatura (°C)	Vrijeme (min.)	% vezivne komponente
1215	15	25 – 30
1310	45	15
1350	60	10
1400 - 1450	60	4 - 6

Kao primjer uzet ćemo postupak sinteriranja tvrdog metala WC-Co čiji je postupak proizvodnje prikazan na slici 19. Prilikom ugrijavanja predsinteriranog otpreska na temperaturu sinteriranja 1400 °C, kobalt počinje otapati u čvrstom stanju slobodni C i WC već iznad 600 °C. Na temperaturi 1000 °C otopljeno je u kobaltu oko 0,5 % C i oko 2 % WC. Talište legiranog kobalta snižava se prekoračenjem eutektičke temperature od 1280 °C. Na taj način je sva vezna faza, sastava 81 % Co i 19 % WC, rastaljena na 1400 °C. Tijekom sinteriranja na temperaturi od 1400 °C dolazi do otapanja daljnje količine WC. U ravnotežnom stanju talina dostiže sastav od oko 52 % WC i 48 % Co. Ta kapljevita faza opkoljava karbidne čestice i prodire u pore i kapilare tako da ukupna popunjenost nakon sinteriranja iznosi oko 95 – 98 %, a poroznost je oko 2 – 5 %. Tijekom idućeg hlađenja doći će do ponovnog izlučivanja najvećeg dijela otopljene faze WC iz kobalta, te će se taj dio prekrystalizirati uz postojeće kristalite WC. Tako neće doći do nastajanja eutektične strukture pod uvjetom da se hlađenje nije odvijalo prebrzo. Pri 20 °C γ – faza (legirana vezna faza) će sadržavati manje od 1 % WC. Na taj način je legiranjem postignuta čvršća vezna faza, a istovremeno se nije loše utjecalo na njezinu žilavost.



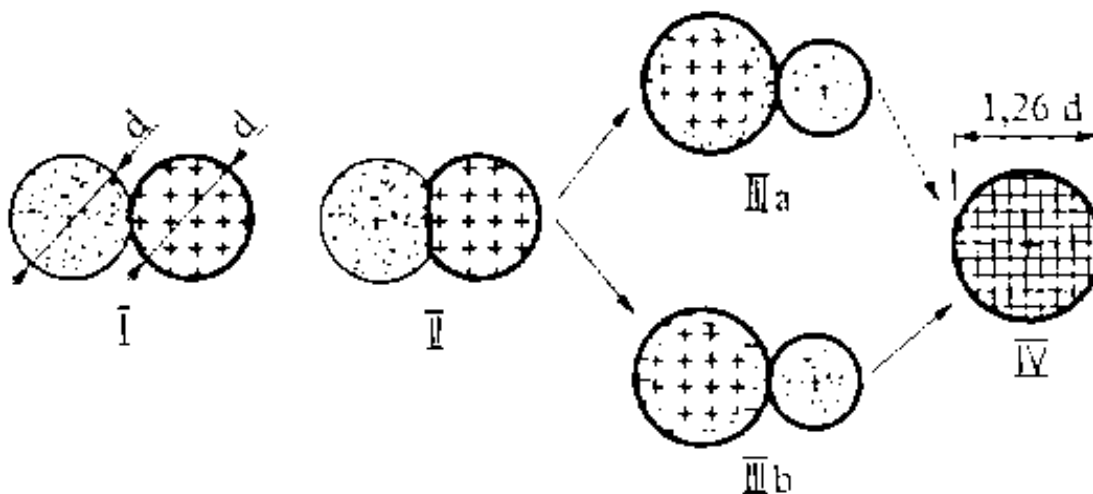
Slika 19. Postupak proizvodnje tvrdog metala WC-Co [4]:

a) postupci

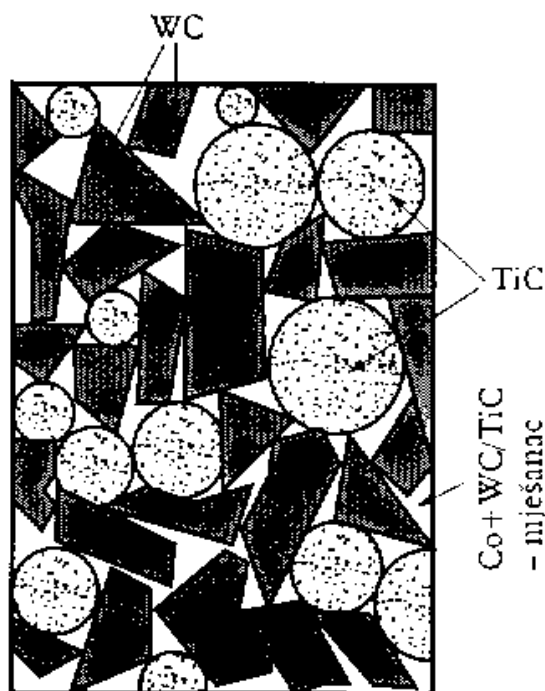
b) postupna promjena strukture sraštenih proizvoda

Difuzija ima važnu ulogu u procesu sinteriranja. Kod predsinteriranja ona omogućava „provizorno“ srašćivanje čestica. Time se postiže oblikovanje proizvoda u takav oblik da se on može prenositi do uređaja za sinteriranje, gdje će postići bolju kompaktnost i otpornost na trošenje. Djelovanjem difuzije dolazi i do srašćivanja zrnaca i stvaranja granice zrna i fazne granice ovisno o tome radi li se o jednoj te istoj fazi ili o dvije faze ili o više njih. Ukupni volumen se smanjuje, jer se u procesu sinteriranja popunjavaju šupljine (pore, kapilare).

Kod tvrdih metala koji sadrže WC, TiC i TaC uz vezanu kobaltovu masu znatno je kompliciraniji proces sinteriranja. Prilikom tog procesa sinteriranja dolazi do stvaranja različitih mješanaca čiji sastav o temperaturi sinteriranja, trajanju držanja na toj temperaturi i o uvjetima ohlađivanja. Zbog povišenja temperature i produženja trajanja sinteriranja dolazi do pojačanog gibanja atoma u graničnim područjima čestica. Na taj način su mnoge čestice privučene u susjednu česticu, koja raste na račun te susjedne čestice. U srašćivanju čestica praha sudjeluje još i rekristalizacija, koja mijenja oblik i veličinu dodirne plohe čestice. Srašćivanje dviju čestica različitog sastava prikazano je shematski na slici 20., a izgled strukture tvrdog metala tipa WC-TiC-Co na slici 21.



Slika 20. Shematski prikaz dvaju čestica različitog sastava [4]



Slika 21. Shematski prikaz sinteriranog metala u fazi III.b (prema slici 20) [4]

Sinterirani metalni proizvodi imaju mnoge prednosti. Velika prednost je u tome što se prema potrebi može birati zrnatost, vrsta i udio tvrdih čestica. To su sve nosioci otpornosti na trošenje. Također mogu se birati i nosioci žilavosti i vezivnog materijala za uležištenje tvrdih čestica, a to su sastav i strukturno stanje osnovne mase. Pritom nije potrebno uvijek paziti na stehiometrijske omjere pojedinih prisutnih elemenata. Zbog toga za tvrde metale možemo uzeti npr. karbide WC i karbide TiC u proizvoljnim udjelima te osnovnu masu Co (tališta 1490°C) ili Ni (tališta 1455°C) i izvesti sinteriranje od 1250°C do 1455°C, bez rastaljivanja osnovne mase ili uz njezino rastaljivanje. Kod početnih komponenti WC i Co treba znati da one tvore eutektički sustav, tj da se talište Co snižava uz prisutnost WC. Pritom kobaltna masa otapa do 19 % WC pri 1280°C što se može vidjeti na slici 16.

Uobičajeno kod sinteriranja ne dolazi do postignuća potpune strukturne ravnoteže pa za sinterirani metal, koji se sastoji od dvije ili više vrsta čestica ne možemo reći da se radi o leguri u punome smislu te riječi, nego o smjesi.

Još jedna od prednosti sinteriranih tvrdih metala je i maksimalno snižavanje potrebe za naknadnom obradom odvajanjem čestica, jer se nakon procesa sinteriranja postiže gotovo završni oblik sinteriranog metala. Na taj način štedimo novac i vrijeme. No sinterirani metali imaju i lošu stranu, a to je niska žilavost, neoblikovljivost u sinteriranom stanju i visoki troškovi sirovina i proizvodnje.

3.3. Površinska obradba

Površinska obradba tvrdih metala razvijena je u svrhu postizanja što više žilavosti i što veće otpornosti na trošenje. Sredinom 60-ih godina prošlog stoljeća razvijeni su postupci prevlačenja tvrdih metala. Pod prevlačenjem se misli na nanošenje tankog sloja tvrdog materijala na tvrdi metal u cilju postizanja što boljih svojstava.

Kao postupci prevlačenja tvrdih metala najčešće se upotrebljavaju CVD (Chemical Vapour Deposition) i PVD (Physical Vapour Deposition). CVD je kemijsko, a PVD fizikalno prevlačenje tvrdog metala titanovim karbidom, nitridom ili boridom. U tablici 3. prikazana su postignuta svojstva postupkom CVD.

Tablica 3. Svojstva tvrdih prevlaka postignutih postupkom CVD [4]

Svojstvo	TiC	TiN	Al ₂ O ₃
Tvrdoća HV 0,1	3200	2450	2500-3000
Talište, °C	3160	2950	2050
Koeficijent toplinskog rastezanja 25-1 000 °C × 10 ⁻⁶ K ⁻¹	7,4	9,4	8,3
Koeficijent toplinske vodljivosti pri 20 °C, W/mK	29	38	25
Oksidacijska postojanost	Umjerena	Dobra	Vrlo dobra
Struktura	Kubična, plošno centrirana		Heksagonska

Pri nanošenju tvrdih slojeva na karbidne tvrde metale potrebno je spriječiti gubitak ugljika s površine tvrdog metala. Ako se to ne učini, mogla bi kao međusloj nastati krhka η – faza sastava W_3Co_3C , koja bitno smanjuje savojnu čvrstoću. U cilju sprječavanja nastanka te faze poželjno je da se ispod sloja titanovog karbida difuzijom dobije međusloj miješanog karbida volframa i titana.

Prevlačenje se odvija u reaktoru gdje dijelovi od tvrdog metala vise ili leže na nosačima. Reaktor se zagrijava na potrebnu temperaturu, a ravnomjerno nanošenje slojeva postiže se uvođenjem plinske smjese ili okretanjem dijelova. Mikropukotine znatno smanjuju čvrstoću i mogu uzrokovati prijelom materijala pa ih zbog toga nanoseni sloj ne smije sadržavati.

Spojevi TiC i TiN imaju niži koeficijent trenja nego što ga ima neprevučeni alat pa je razvijanje topline pri radu manje, a temperatura oštice niža. Zbog toga se prevučeni alati od

tvrdog metala dobro ponašaju kod rezanja i kod oblikovanja deformiranjem. Niža sklonost površinskih slojeva TiN, TiC i Al_2O_3 na adhezijsko lijepljenje strugotine omogućuje rad s manjim posmičnim silama.

Osim jednoslojnog prevlačenja, moguće je i višeslojno prevlačenje. Višeslojnim prevlačenjem postiže se kombinacija povoljnih djelovanja TiC i TiN. Prvo se prevlači TiC, a nakon toga prelazi se postupno u TiN preko međusloja Ti(C,N). TiN posebno je postojan na korozijsko djelovanje, a i ima manju krhkost od TiC, koj ima bolju prionljivost na tvrdometalnu plohu. Sličan je postupak i kod sloja Al_2O_3 , prvo se nanese TiN, a tek onda Al_2O_3 .

Termokemijska obradba i postupci prevlačenja ne smiju se upotrebljavati za rezne pločice od tvrdih metala koje se trebaju zalemiti ili zavariti na držač alata, jer lem ne obuhvaća prevučenu plohu pločice, a sredstvo za tečenje i zaštitu lema nagriza eventualno stvoreni sloj TiC, TiN, Al_2O_3 itd.

4. PRIMJENA TVRDIH METALA

Zbog svojih vrlo dobrih svojstava (prvenstveno zbog velike tvrdoće) tvrdi metali nalaze široko područje primjene. Upotrebljavaju se pri različitim postupcima obradbe metala, kamena, plastike i drva. Rezne pločice od tvrdog metala pričvršćuju se na čelične drške tvrdim lemljenjem, zavarivanjem ili mehanički. Rezne se pločice uglavnom ne bruse, ali su istrošene pločice važna sekundarna sirovina za izdvajanje volframa, kobalta i drugih karbida.

Tvrdi metali na osnovi WC-Co, s masenim udjelom kobalta od 3 - 11 % i veličinom zrna volframovog karbida od 0,5 – 5 μm , upotrebljavaju se za obradbu odvajanjem čestica obradaka s kratkom strugotinom (sivi lijev, polimeri). Također, primjenjuju se za izradu kalupa za oblikovanje metala i nemetala, ali samo uz neudarno opterećenje. Nisu prikladni za obradbu materijala dugačke strugotine, jer naginju privarivanju čestica obratka na oštricu alata. Za izradu valjaka, matrica i drugih dijelova veće mase većinom se upotrebljava ova vrsta tvrdih metala.

Materijali s dugom strugotinom obrađuju se višekarbidnim tvrdim metalima (npr. WC-TiC-Co), pri čemu niobij, koji često dolazi uz tantal, ne smeta do masenog udjela 30%. Ti su tvrdi metali toplinski i oksidacijski postojaniji, a i imaju znatno veću otpornost na navarivanje čestica strugotine. TiC se teže disocira pa i manje difundira u kobaltnu vezivnu masu, tako da se ta masa ipak legira samo volframom i ugljikom, a TiC i WC zajedno stvaraju mješoviti karbid. Na slici 22. prikazan je list kružne pile od tvrdog metala.



Slika 22. List kružne pile od tvrdog metala [6]

Smanjenjem udjela titanova karbida u odnosu na gore navedene tvrde metale, dobivamo tvrde metale pogodne za obradu materijala koji se teško obrađuju (visokolegirani čelici i neki obojeni metali). Ta se vrsta tvrdih metala označava kao tvrdi metali šire namjene. Oni su pogodni za obradu materijala i sa kratkom i sa dugom strugotinom, ali su manje trajni. Na slici 23. prikazane su pile za rupe od tvrdog metala.



Slika 23. Pile za rupe od tvrdog metala [7]

Važna primjena tvrdih metala je u izradi vučnih matrica (npr. za žice, šipke, profile). U proizvodnji fino vučenih proizvoda potrebna je veća čvrstoća na tlak i trošenje te najmanja površinska hrapavost u vučnoj šupljini. Zbog svega navedenog tu se upotrebljavaju tvrdi metali tipa WC-Co s manjim masenim udjelom kobalta (oko 2,5%) i malim karbidnim zrnom. Na slici 24. prikazan je tokarski alat s okretnom pločicom od tvrdog metala.



Slika 24. Tokarski alati s okretnom pločicom od tvrdog metala [8]

Opterećenja pri deformiranju mnogo su veća nego pri vučenju finijih proizvoda pa su za vučenje šipki i profila pogodnije žilavije vrste tvrdih metala – do 25% Co. Matrice za prešanje koje imaju do 25% Co jako su opterećene na zaribavanje, udarce i tlak. Takvi su materijali dosta skupi te se zbog toga upotrebljavaju tek onda kad se može postići barem deset puta dulje vrijeme upotrebe od onog kod alatnih čelika.

Tvrđi metali visoke žilavosti primjenjuju se za izradu matrica za hladno kovanje vijaka. U njima je maseni udio veznog metala i do 30 %, a veličina karbidnog zrna i do 10 μm . Takve matrice za hladno kovanje vijaka postižu dvadeset do sto puta dulje vrijeme upotrebe. Toplinskom obradom nakon sinteriranja katkad se može produljiti vrijeme upotrebe.

Svi jako opterećeni alati od tvrdog metala (matrice, vučne matrice) postavljaju se u čelična kućišta. To se radi, jer ako se prekorači dopušteno naprezanje, može doći do loma na mjestima slučajnih defekata. Tu se posebno misli na visokotlačne alate u sintezi dijamanta, gdje se znaju pojaviti radni tlakovi veći od 5 GPa.

Tvrđi metali imaju široku primjenu u izradi alata za duboko bušenje Zemljine kore. Koriste se u rudnicima pri kopanju ugljena i ruda te pri obradi kamena. Tu se primjenjuju različite vrste tvrdih metala tipa WC-Co, najčešće s masenim udjelom kobalta od 6 – 17 % i veličinom karbidnih zrna do 10 μm . Tvrđi metali za primjenu u rudarstvu prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Tvrdi metali za primjenu u rudarstvu [4]

Oznaka	Sastav %		Svojstva			Primjeri primjene
	Co	WC	Gustoća kg/m ³	Tvrdoća HV 30	Svojna čvrstoća R _{ms}	
B05	6-7	Ost.	14700	1600	1400 - 1800	Svrdla za bušenje pri najjačem abrazijskome djelovanju minerala (kamen)
B15	7-8		14400	1350	1600 - 2000	Svrdla za kamen srednje otpornosti na trošenje, za kamen s malim udjelom kvarca, pješćanik, vapnenac, pirit, tvrdu kamenu sol (prikladan i za udarno bušenje)
B25	9-10		14200	1200	1800 - 2200	Udarni bušaći alat velikih promjera za tvrdi i žilavi kamen
B40	13-15		13900	1140	1900 - 2500	Udarna svrdla, dubinska svrdla za tvrdi kamen (granit s uključcima kvarca), svrdla za bušenje i usijecanje naslaga tvrdog kamenog ugljena (podnosi savijanje)

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada je utvrditi ponašanje tvrdog metala pri postupku toplinske obrade žarenja da bi se vidio utjecaj temperature žarenja na mehanička svojstva te stanje površine tvrdog metala. Uzorak za žarenje proizveden je u poduzeću „SinterMAK“ d.o.o., a potrebna ispitivanja provedena su u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

5.1. Priprema i opis uzorka

Uzorak za ispitivanje izrađen je u poduzeću „SinterMAK“ d.o.o. od tvrdog metala kvalitete K 30. Kemijski sastav uzorka bio je 91 % WC i 9 % Co, a dimenzije uzorka bile su 30 x 15 x 7,46 mm

Fizikalna svojstva uzorka:

- tvrdoća (HV 30) – 1530 (srednja vrijednost od 5 mjerenja),
- gustoća (gcm^{-3}) – 14,7.

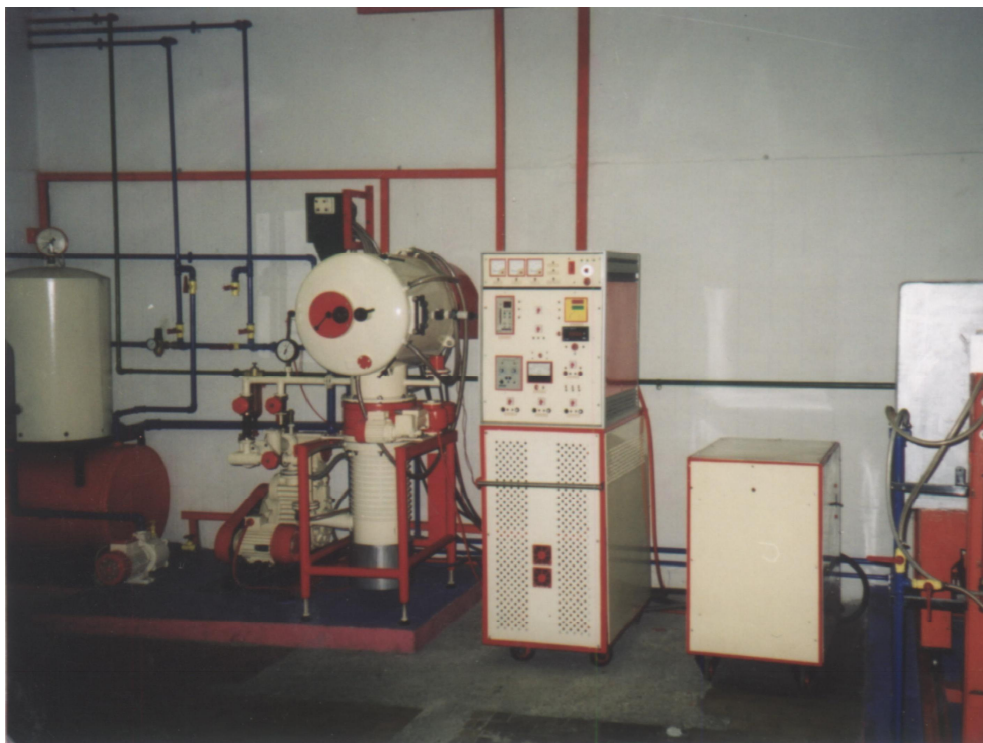
Postupak prešanja uzorka od tvrdog metala obavljen je na preši Andersson koja je prikazana na slici 25.



Slika 25. Preša Andersson [9]

Prešanje je provedeno pomoću alata PV 373 pod tlakom od $1,2 \text{ t/cm}^2$.

Sinteriranje uzoraka provedeno je u vakuumskoj peći koja je otporno grijana pri vakuumu od $10^2 - 10^3 \text{ Pa}$. Peć za sinteriranje prikazana je na slici 26, a parametri i opis postupka sinteriranja dani su u tablici 5.

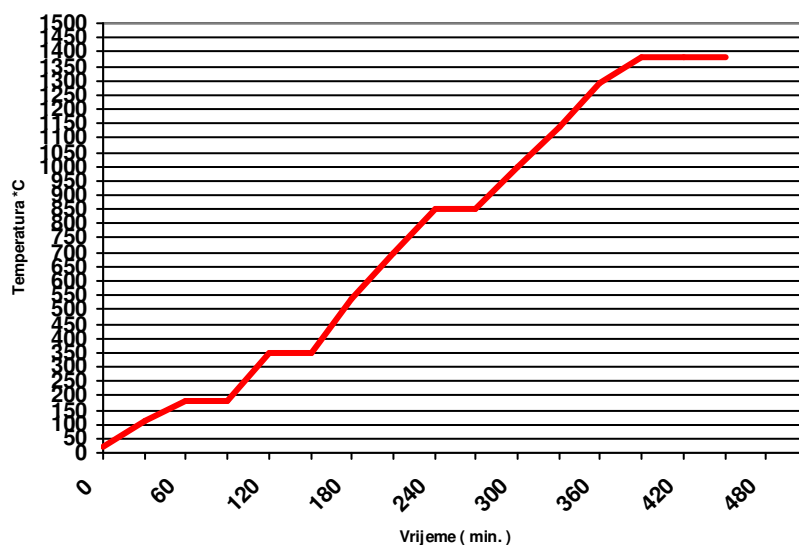


Slika 26. Vakuumska peć za sinteriranje [9]

Tablica 5. Parametri i opis postupka sinteriranja [9]

Br.	Vrijeme (min.)	Temperatura (°C)	Opis postupka
1	30	180	Izlazak parafina
2	30	350	Izlazak viših parafinskih para
3	30	850	Izlazak zaostalih plinova
4	60	1380	Temperatura sinteriranja

Dijagram sinteriranja prikazan je na slici 27.



Slika 27. Dijagram postupka sinteriranja [9]

5.2. Metalografska ispitivanja

Nakon proizvodnje dobiveni uzorci podvrgnuti su metalografskim ispitivanjima. Metalografska ispitivanja provedena su prije postupka toplinske obrade žarenja uzorka. Prije ispitivanja uzorak je zaliven u dvokomponentnu smjesu "Struers – Varidur 3000". Ona se sastoji od praška i tekućeg razvijaa, u omjeru prašak : razvijaa = 2:1. Postupak polimerizacije i skrućivanja mase traje sat vremena, nakon čega je ispitni uzorak spreman za daljnju metalografsku pripremu. Postupcima pripreme važno je s površine uzorka ukloniti deformirani sloj koji je nastao rezanjem te površinske nepravilnosti poput oksida i nečistoća.

Sljedeći korak je brušenje uzorka, ali pošto na Fakultetu strojarstva i brodogradnje nismo imali brusne papire odgovarajuće tvrdoće, brušenje je izvedeno u poduzeću „SinterMAK“ d.o.o. Uzorak je brušen s dijamantnom brusnom pločom koja može biti montirana na automatsku brusilicu ili na običnu stupnu brusilicu. Na slici 28. prikazana je dijamantna brusna ploča, a na slici 29. prikazana je obična stupna brusilica. Dijamantna brusna ploča ima oznaku D76 BMR C75. Kod brušenje tvrdih metala poželjno je da se brušenje obavlja uz vodeno hlađenje.



Slika 28. Obična stupna brusilica [10]



Slika 29. Dijamantna brusna ploča [10]

Nakon brušenja slijedi postupak grubog poliranja. Grubo poliranje uzorka obavljeno je na automatskom i ručnom uređaju za poliranje. Na slici 30. prikazan je automatski uređaj za poliranje, a na slici 31. ručni uređaj za poliranje. Ručni uređaj za poliranje izrađen je u poduzeću „SinterMAK“ d.o.o. od strane njegovih djelatnika.



Slika 30. Automatski uređaj za poliranje [10]



Slika 31. Ručni uređaj za poliranje [10]

Uzorak je prvo grubo poliran na automatskom uređaju za poliranje, a zatim je grubo poliranje završeno na ručnom uređaju za poliranje. Kod ručnog uređaja, za grubo poliranje se koristi se tzv. „tanjur“ načinjen od više slojeva pleksistakla na kojemu su istokareni utori širine 1 – 1,5 mm i dubine 1 – 1,5 mm. Na „tanjur“ s utorima nanosi se sloj dijamantne paste granulacije 10 do 20 μm te se uz dodavanje smjese glicerina i vode uzorak polira do visokog sjaja. „Tanjur“ s utorima prikazan je na slici 32.



Slika 32. „Tanjur“ s utorima za grubo poliranje [10]

Nakon grubog poliranja, pristupili smo postupku finog poliranja. Fino poliranje uzorka obavlja se na istim uređajima kao i grubo poliranje, ali s različitim pločama za poliranje. Kod automatskog uređaja se na njegovu originalnu ploču napne najlon svila, te su uz dodavanje sloja dijamantne paste granulacije 2 do 5 μm i uz okretanje obavlja fino poliranje uzorka. Kod ručnog uređaja se preko ravnog „tanjura“ od pleksistakla napne najlon svila. Na tu svilu se zatim nanese sloj dijamantne paste granulacije 2 do 5 μm , te se uz dodavanje smjese glicerina i vode fino polira uzorak. „Tanjur“ sa napetom najlon svilom prikazan je na slici 33.



Slika 33. „Tanjur“ s napetom najlon svilom za fino poliranje [10]

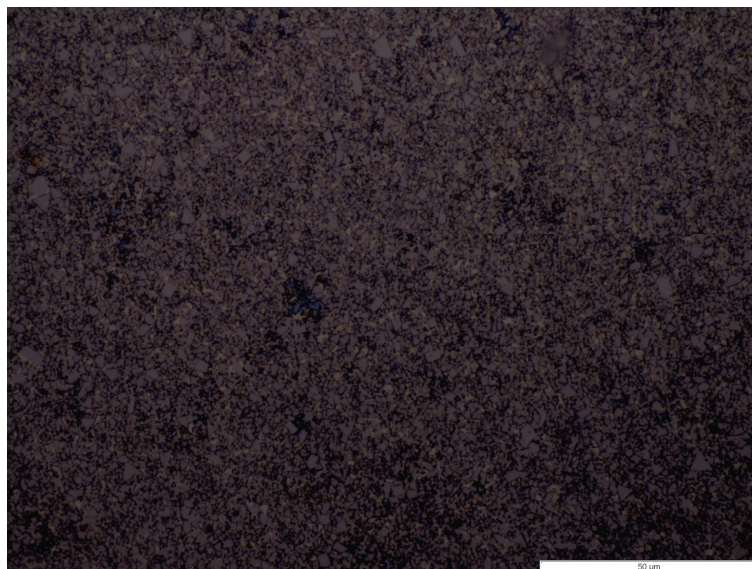
Sljedeći korak nakon brušenja i grubog i finog poliranja je nagrivanje uzoraka. Nagrivanje je provedeno u otopini $10\text{g} - \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10\text{g} - \text{KOH}$ u $80\text{ ml H}_2\text{O}$. Svrha pripreme uzoraka je što bolja i točnija analiza materijala. Nakon toga možemo pristupiti analizi mikrostrukture ispitnog uzorka i rubnog sloja. Mikrostrukturna ispitivanja provedena su u laboratoriju za metalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Ispitivanja su provedena na mikroskopu Olympus GX51 na metalografski pripremljenom uzorku u poliranom i nagrivenom stanju. Mikroskop Olympus GX51 prikazan je na slici 34.

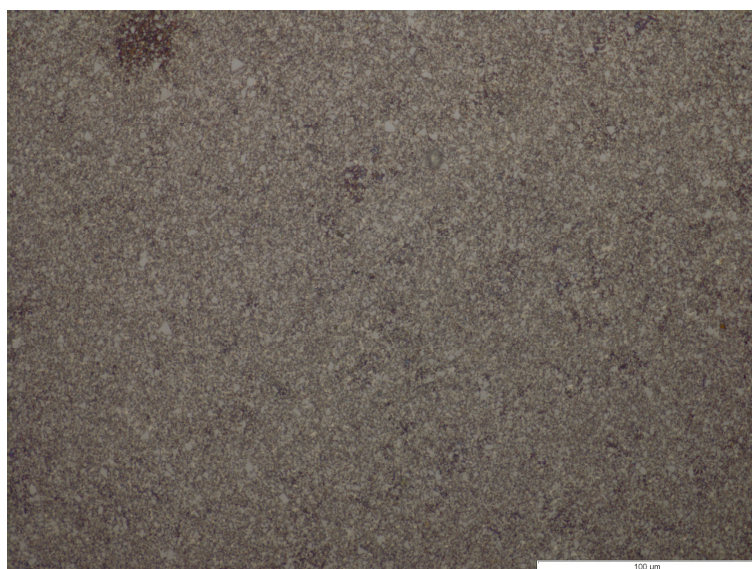


Slika 34. Mikroskop Olympus GX51 [11]

Na slikama 35. i 36. prikazana je mikrostruktura uzorka tvrdog metala pri različitim povećanjima.



Slika 35. Mikrostruktura u polaznom stanju sa povećanjem 1000:1



Slika 36. Mikrostruktura u polaznom stanju sa povećanjem 500:1


5.3. Toplinska obrada žarenja uzoraka

Prije početka postupka žarenja izmjerena je tvrdoća uzorka i iznosila je (HV 30) 1530 Vickersa (rezultat srednje vrijednosti na 5 mjerenja). Uređaj za mjerenje tvrdoće prikazan je na slici 37. Također je izmjerena hrapavost površine uzorka. Ispitivanje je provedeno u laboratoriju za precizna mjerenja dužina Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Rezultat mjerenja hrapavosti prikazan je na slici 38. Također je prije toplinske obrade žarenja izmjerena debljina uzorka i iznosila je 7,5 mm.

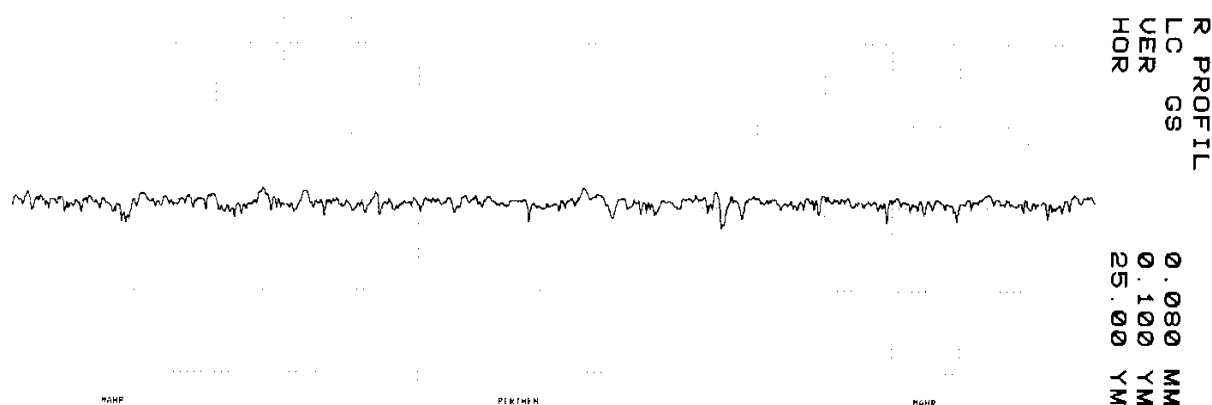


Slika 37. Uređaj za mjerenje tvrdoće

perthometer S8P 4.5

		LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB		OBJEKT: NR.: 1 NAME: HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6	
LT	0.560 MM				
LM	0.400 MM				
VB	12.50 YM				

KENNWERT			STATISTIK N = 3							
	LC	GS 0.080 MM	X	S	R	MAX	MIN	NN	TH	
1	RMAX	YM	0.061	0.023	0.042	0.086	0.044			
2	RZ	YM	0.043	0.009	0.016	0.053	0.037			
3	RA	YM	0.005	0.000	0.001	0.005	0.005			
4	RP	YM	0.019	0.001	0.002	0.020	0.018			
5	RPM	YM	0.015	0.001	0.002	0.015	0.014			
6	WT	YM	0.010	0.002	0.003	0.011	0.008			
7	RT	YM	0.062	0.021	0.038	0.086	0.048			
8	PT	YM	0.066	0.024	0.042	0.094	0.052			



Slika 38. Hrapavost površine uzorka u polaznom stanju


Žarenje uzoraka provedeno je u komornoj peći na temperaturi od 600 °C u trajanju od 4 sata u laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Komorna peć za žarenje prikazana je na slici 39.

Nakon žarenja na uzorku je ponovno izmjerena tvrdoća i hrapavost površine. Tvrdoća uzorka nakon prvog postupka žarenja se smanjila i iznosila je (HV 30) 1268 Vickersa (srednja vrijednost na 5 mjerenja). Hrapavost površine nakon prvog postupka žarenja prikazana je na slici 40. iz koje je vidljivo da je došlo do značajne promjene hrapavosti površine.

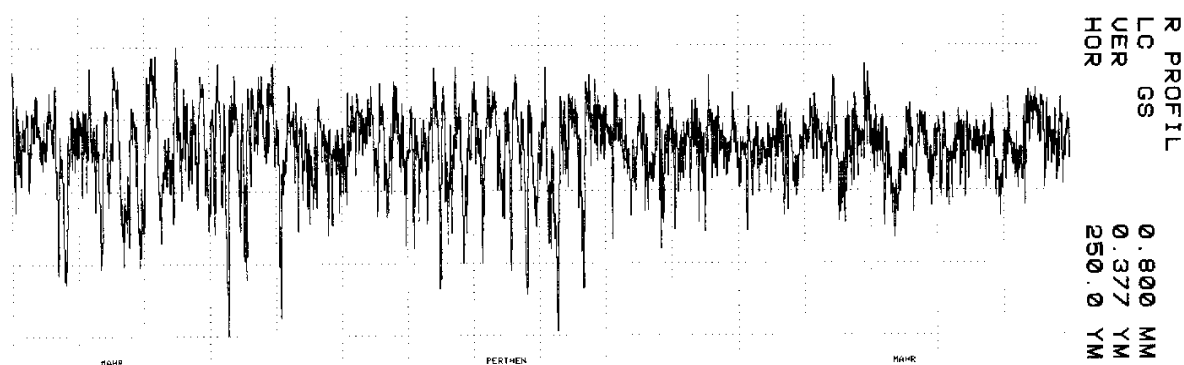


Slika 39. Komorna peć za žarenje

perthometer S8P 4.5

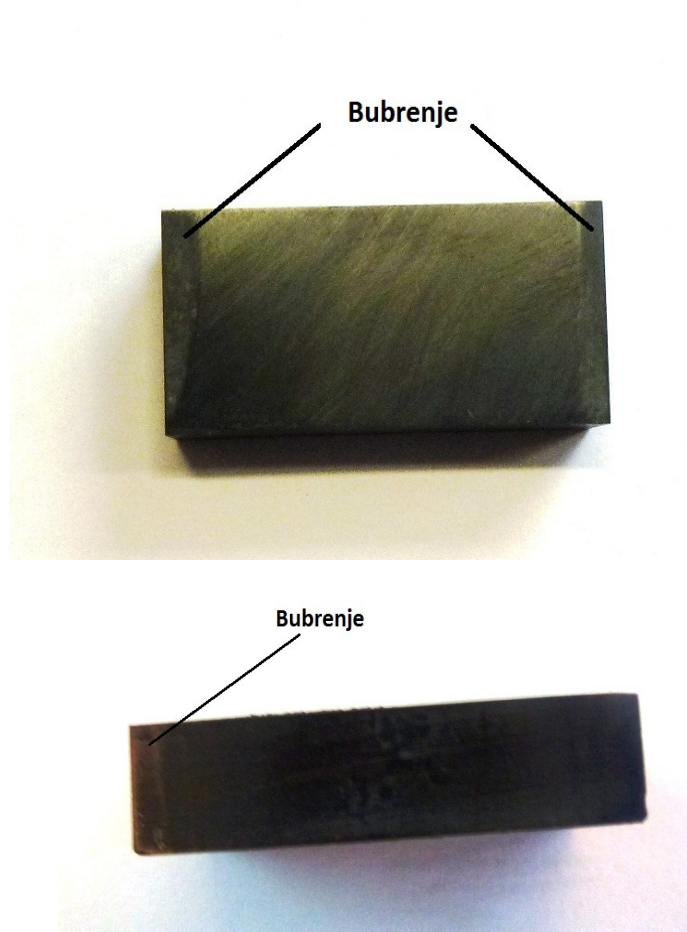
		LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB		OBJEKT: NR.: ZARENO NAME: HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6	
LT	5.600 MM				
LM	4.000 MM				
UB	12.50 YM				

KENNWERT			STATISTIK N = 3						
LC	GS	0.800 MM	X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	1.387	0.085	0.160	1.451	1.291		
2	RZ	YM	1.164	0.036	0.072	1.199	1.127		
3	RA	YM	0.139	0.010	0.019	0.151	0.132		
4	RP	YM	0.480	0.045	0.082	0.532	0.449		
5	RPM	YM	0.411	0.027	0.050	0.442	0.391		
6	WT	YM	0.301	0.020	0.055	0.327	0.272		
7	RT	YM	1.431	0.121	0.216	1.507	1.291		
8	PT	YM	1.513	0.142	0.280	1.667	1.387		



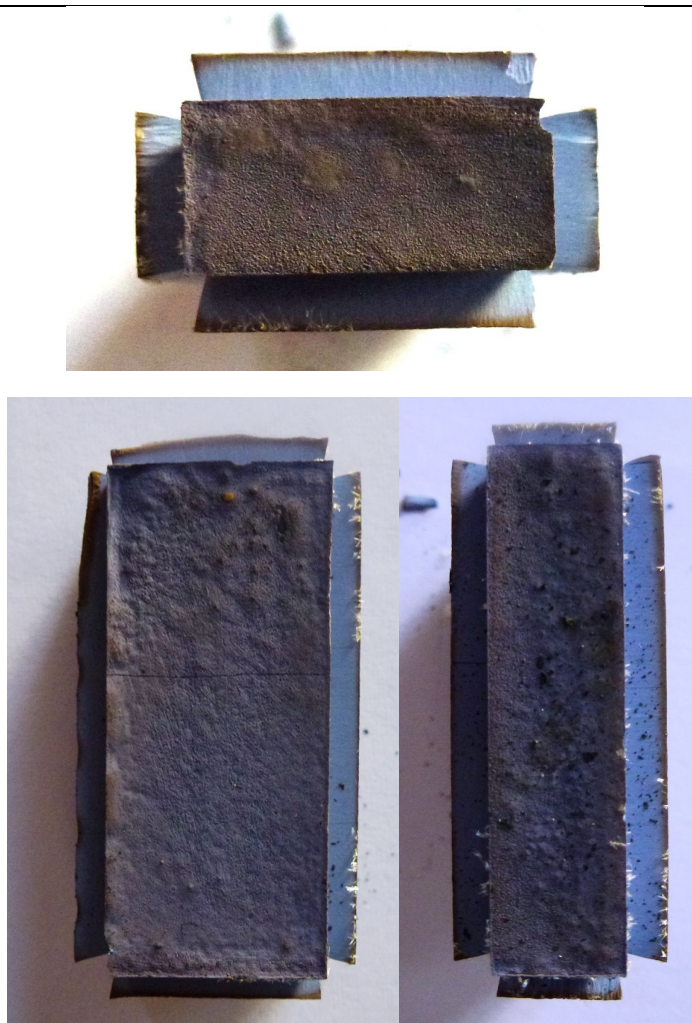
Slika 40. Hrapavost površine uzorka nakon žarenja na 600°C

Na slici 41. prikazan je uzorak nakon žarenja pri 600°C / 4 sata. Na slici možemo vidjeti da je došlo do bubrenja na krajevima uzorka, a također mjerenjem debljine uzorka dobivena je vrijednost od 7,78 mm.



Slika 41. Uzorak tvrdog metala nakon žarenja na 600 °C

Nakon što smo proveli planirana ispitivanja proveden je sljedeći postupak žarenja. Kod drugog postupka žarenja uzorak je žaren na 800 °C u trajanju od 4 sata. Nakon drugog žarenja nismo više mogli mjeriti tvrdoću uzorka, jer je uzorak postao „mekan“. Također, nismo više mjerili ni hrapavost površine. Izgled uzorka nakon drugog žarenja prikazan je na slici 42. Mjerenjem debljine uzorka dobili smo vrijednost 11,88 mm što je značajno povećanje debljine.

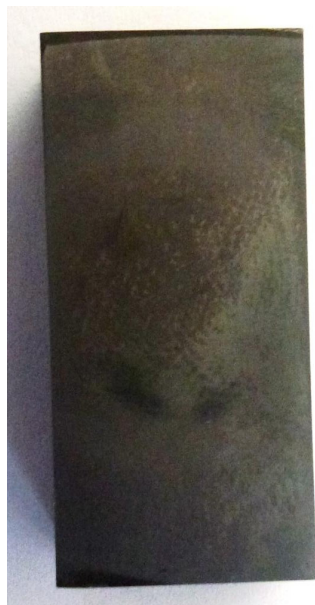


Slika 42. Uzorak tvrdog metala nakon žarenja na 800 °C

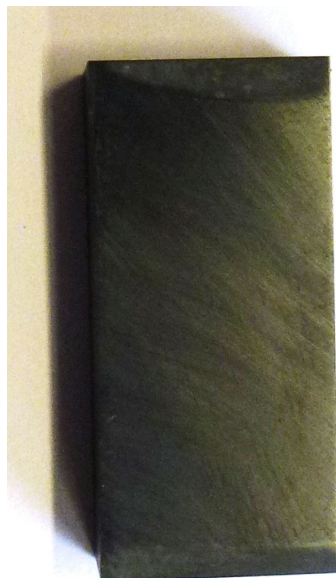
Kao što možemo vidjeti iz slike 42. došlo je do pravilnog volumnog porasta uzorka od tvrdog metala što je vrlo interesantno. Uzrok tome je promjena kristalne strukture tvrdog metala gdje kristalna struktura WC (jedan atom volframa i jedan atom ugljika) prelazi u kristalnu strukturu WO_3 (jedan atom volframa i tri atoma kisika). To nam pokazuje da se pod utjecajem temperature i kisika iz zraka WC pretvara u WO_3 te na taj način naš uzorak tvrdog metala gubi svoju tvrdoću.

Nakon dobivenih rezultata nakon zadnjeg žarenja odlučili smo se još jednom žariti uzorak na 900 °C u trajanju od 4 sata. Dobiveni uzorak je bio jako krhak i pretvarao se u prah te nikakva ispitivanja nisu bila moguća.

Na slici 43. prikazan je izgled uzorka u polaznom stanju, nakon žarenja pri 600 °C i nakon žarenja pri 800 °C.



Prije toplinske obrade



Žaren pri 600 °C



Žaren pri 800 °C

Slika 43. Izgled uzoraka nakon različitih parametara toplinske obrade

6. ZAKLJUČAK

Na temelju proučene literature, tvrdi metali imaju jako dobra svojstva kao što su: visoka tvrdoća, visoka otpornost na trošenje, visoka toplinska i električna vodljivost, otpornost na koroziju itd. Ta im dobra svojstva omogućuju široko područje primjene, u izradi reznih alata, dijelova strojeva, alata za probijanje itd.

Iz provedenih pokusa žarenja koje je provedeno na uzorku od tvrdog metala dobili smo zanimljive rezultate. Nakon prvog žarenja na 600 °C u trajanju od 4 sata došlo je do pada tvrdoće uzorka. Već nakon sljedećeg žarenja na 800 °C u trajanju od 4 sata više nije bilo moguće mjeriti tvrdoću, jer je uzorak postao „mekan“. Uz to došlo je i do vrlo pravilnog volumnog porasta uzorka. Uzrok tako pravilnog volumnog porasta je promjena kristalne strukture uzorka od tvrdog metala gdje kristalna struktura WC prelazi u kristalnu strukturu WO_3 .

Prema tome možemo zaključiti da se pod utjecajem temperature i kisika iz zraka WC prelazi u WO_3 te na taj uzorak tvrdog metala gubi svoj osnovno svojstvo - tvrdoću, te da zbog toga procesa dolazi do trošenja tvrdog metala u radu (glodanje, tokarenje itd.)

U daljnjim ispitivanjima bilo bi zanimljivo pratiti promjene površine tvrdog metala u smislu omjera WC i WO_3 s promjenom temperature žarenja uz prisustvo zraka, kako bi se eventualno došlo do kritične temperature transformacije.

Svakako bi trebalo provesti žarenje i pri nižim temperaturama da bi se utvrdila max. temperatura kod koje ne nastaju promjene mehaničkih svojstava tj. pad tvrdoće.

LITERATURA

- [1] Grupa autora.: Tehnička enciklopedija – 13. svezak, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 1997..
- [2] Tehnologija proizvodnje klasičnog i nemagnetnog tvrdog metala, SinterMAK d.o.o., tehnološke podloge, 2011.
- [3] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, Zagreb 2002.
- [4] Grupa autora: Inženjerski priručnik 4 – Proizvodno strojarstvo – Prvi svezak Materijali, Školska knjiga, Zagreb 1998.
- [5] Grupa autora: Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977.
- [6] <http://www.foerch.hr/>
- [7] <http://www.jurcec.hr/index.php>
- [8] <http://global.kyocera.com/index.html>
- [9] Razna dokumentacija, SinterMAK d.o.o.
- [10] Priprema uzoraka za metalografsku analizu, SinterMAK d.o.o., tehnološke podloge, 2011.
- [11] <http://www.purdue.edu/>